Magnetische und strukturelle Untersuchungen an Fluoriden und Cyaniden $CsM^{II}M^{III}X_6$ und verwandten Verbindungen der Uebergangsmetalle

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

WOLF-DIETER GRIEBLER
aus Bad-Harzburg

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

Magnetische und strukturelle Untersuchungen an Fluoriden und Cyaniden $CsM^{II}M^{III}X_6$ und verwandten Verbindungen der Uebergangsmetalle

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

WOLF-DIETER GRIEBLER

aus Bad-Harzburg

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation angenommen am 20. 12. 1978

Tag der mündlichen Prüfung am 20. 12. 1978
Berichterstatter: Prof. Dr. D. Babel
Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dehnicke

Einleitung

Unter den Verbindungen in quaternären Systemen $AX/MX_2/MX_3$ (A = Alkali-, M = 3d-Uebergangsmetallion oder Ion vergleichbarer Größe, X = (Pseudo)Halogenidion) kommt den Zusammensetzungen $A_x^I M_x^{II} M_{2-x}^{III} X_6$ besondere Bedeutung zu, weil hier wegen der Stöchiometrie X:M = 6:2 = 3 bei oktaedrischer M-Koordination eine dreidimensionale Polyederverknüpfung zu erwarten ist. Dies macht derartige Uebergangsmetallverbindungen für strukturelle Untersuchungen und im Zusammenhang damit für ein vergleichendes Studium magnetischer Wechselwirkungen interessant.

Für die Zusammensetzung $A^I M^{II} M^{III} X_6$ (x = 1) sind in der Reihe der Fluoride (X = F) insbesondere die Cäsiumverbindungen $CsM^{II}M^{III}F_6$ gut bekannt (7, 16). Sie kristallisieren in der Regel kubisch in der modifizierten Pyrochlorstruktur des $RbNiCrF_6$-Typs (9). Die magnetischen Superaustausch-Wechselwirkungen in dieser Struktur sind einmal durch die stark gewinkelten M-F-M-Brücken und zum anderen durch die Dreiecksanordnung der Spins in den Kationentetraedern behindert, so daß bisher keine kooperativen magnetischen Fernordnungen in dieser Struktur beobachtet werden konnten (89, 135). Für Nahbereichswechselwirkungen sollten aber eben wegen der stärkeren Brückenwinkelung neben σ- auch π-Superaustauscheffekte eine Rolle spielen. Da die bisher kaum untersuchten d^1- und d^2-Systeme eine klarere Aussage zu dieser Frage erwarten lassen, sollten in dieser Arbeit Ti(III)-(und V(III)-) Verbindungen aus der Gruppe der Fluorpyrochlore dargestellt sowie strukturell und magnetisch charakterisiert werden. Dabei war auch zu prüfen, inwiefern magnetische Kopplungsmodelle kleiner Cluster auf die Nahbereichswechselwirkungen im dreidimensionalen Netz der Oktaederverknüpfung der Pyrochlorstruktur anwendbar sind.

Ueber Struktur und magnetische Eigenschaften von Cyanoverbindungen $CsM^{II}M^{III}(CN)_6$, die analog zu den genannten Fluoriden zusammengesetzt sind, war wenig bekannt. Daher sollte Existenz

und Struktur derartiger Verbindungen an einigen Beispielen untersucht werden, wobei wegen der speziellen Bindungseigenschaften des Cyanidliganden einerseits lineare Brücken M-C≡N-M' und andererseits ein differenziertes magnetisches Verhalten der verschiedenen Kationen M und M' zu erwarten war. Dies interessierte besonders im Hinblick auf die Möglichkeit magnetischer Wechselwirkungen über zusammengesetzte Liganden und deren eventuelle σ- und π-Bindungsabhängigkeit.

Weitere Untersuchungen sollten dem durch thermische Abbaureaktion erhaltenen $Cs_2Fe_2(CN)_6$ (x = 2) gelten (54). Dessen Bindungsverhalten Metall-Ligand sollte in Abhängigkeit von Temperatur und Druck IR- und möβbauerspektroskopisch verfolgt werden, weil hier ein high → low spin-Uebergang erreichbar schien.

Außerdem sollte der Frage nachgegangen werden, welchen Einfluß der Einbau großer Kationen in elpasolithartige Systeme $A_2M'MX_6$ ($A = (CH_3)_4N^+$, $X = CN^-$, F^-) auf die Strukturen hat und ob eine Umwandlung der Cyanide in die entsprechenden Fluoride unter Erhalt der Tetramethylammoniumgruppe durch die Behandlung mit elementarem Fluor möglich ist.

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil

1. Strukturelle und magnetische Untersuchungen an $CsM^{I}_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$, $CsM^{I}_{0.5}Fe^{III}_{1.5}F_6$ und $CsM^{I}_{0.5}Sc_{1.5}F_6$

1. 1 Problemstellung.....1
1. 2. 1 Darstellung und Eigenschaften von $CsM^{I}_{0.5}Ti_{1.5}F_6$ mit M^{I} = Li, Na, K, Rb, NH_4.....2
1. 2. 2 Darstellung und Eigenschaften von $CsM^{I}_{0.5}Sc_{1.5}F_6$ mit M^{I} = Li, Na, K.....6
1. 2. 3 Darstellung und röntgenografische Ergebnisse der Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Fe_{1.5}F_6$ mit M^{I} = Li,Na,K...7
1. 3. 1 Röntgenografische Ergebnisse der Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Ti_{1.5}F_6$.....8
1. 3. 1. 1 $CsLi_{0.5}Ti_{1.5}F_6$.....8
1. 3. 1. 2 $CsNa_{0.5}Ti_{1.5}F_6$.....9
1. 3. 1. 3 $CsK_{0.5}Ti_{1.5}F_6$.....9
1. 3. 1. 4 $CsRb_{0.5}Ti_{1.5}F_6$.....10
1. 3. 1. 5 $Cs(NH_4)_{0.5}Ti_{1.5}F_6$.....10
1. 3. 2 Röntgenografische Ergebnisse der Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Sc_{1.5}F_6$.....16
1. 3. 2. 1 $CsLi_{0.5}Sc_{1.5}F_6$.....16
1. 3. 2. 2 $CsNa_{0.5}Sc_{1.5}F_6$.....16
1. 3. 2. 3 $CsK_{0.5}Sc_{1.5}F_6$.....16
1. 3. 3 Zusammenhang zwischen Kationenradien und Zellvolumen der Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Ti_{1.5}F_6$.....19
1. 4 Ligandenfeldspektroskopische Untersuchungen an den Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Ti_{1.5}F_6$.....21
1. 4. 1 Ti(III) in Ligandenfeldern mit tetragonaler oder trigonaler Symmetrie.....21
1. 4. 2 Ligandenfeldspektren der Fluorokomplexe $CsM^{I}_{0.5}Ti_{1.5}F_6$.....22
1. 5 IR-spektroskopische Untersuchungen.....27
1. 5. 1 IR-Spektren von Vergleichsverbindungen.....29
1. 5. 2 IR-Spektren der Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}M^{III}_{1.5}F_6$.....31
1. 5. 2. 1 $CsM^{I}_{0.5}Fe_{1.5}F_6$.....31

1. 5. 2. 2 $CsM^{I}_{0.5}Ti_{1.5}F_6$ 35
1. 5. 2. 3 $CsM^{I}_{0.5}Sc_{1.5}F_6$ 38
1. 6 Zur Strukur von Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}M^{III}_{1.5}F_6$ 41
1. 6. 1 Diskussion der röntgenografischen Ergebnisse 44
1. 7 Magnetische Untersuchungen 47
1. 7. 1 Ti(III)-Ionen im Oktaederfeld 47
1. 7. 2 Ti(III)-Ionen in Feldern mit axialer Komponente 49
1. 7. 3 Magnetisches Verhalten der Ti(III)-Verbinddungen 53
1. 7. 4 Quantitative Abschätzungen der antiferromagnetischen Wechselwirkungen in $CsM^{I}_{0.5}Ti_{1.5}F_6$ 55
1. 7. 4. 1 Heisenberg-Dirac-Van Vleck-Modell 56
1. 7. 4. 2 Vergleich experimenteller reziproker Molsuszeptibilitäten von $CsM^{I}_{0.5}Ti_{1.5}F_6$ mit nach dem Heisenberg-Dirac-Van Vleck-Modell berechneten Werten 59
1. 7. 4. 3 Vergleich experimenteller μ_{eff}-Werte von $CsM^{I}_{0.5}Fe_{1.5}F_6$ mit theoretisch ermittelten Werten 62

2. Magnetische und röntgenografische Untersuchungen an den Verbindungen $CsM^{II}TiF_6$ (M^{II}= Zn, Mg, Mn, Fe, Co, Ni) und $CsM^{II}VF_6$ (M^{II}= Zn, Mg)

2. 1 Problemstellung 66
2. 2 Darstellung und Analysenergebnisse 67
2. 3 Röntgenografische Ergebnisse 68
2. 3. 1 Zusammenhang zwischen Kationenradius und Zellvolumen bei den Verbindungen $CsM^{II}TiF_6$ .. 70
2. 4 Magnetische Untersuchungen
2. 4. 1 Magnetische Untersuchungen an $CsM^{II}TiF_6$ mit M^{II}= Mn, Fe, Co 71
2. 4. 2 Magnetische Untersuchungen an $CsM^{II}TiF_6$ und $CsM^{II}VF_6$ mit M^{II}= Zn, Mg 75
2. 5 Struktur und Magnetismus der Ti(III)- und V(III)-Fluoride mit kubischer Pyrochlorstruktur 79

2. 5. 1 Struktur.....79
2. 5. 2 Der Superaustauschmechanismus.....79
2. 5. 2. 1 Superaustausch und magnetische Ordnungsmöglichkeiten in den modifizierten Pyrochloren.....81
2. 5. 3 Magnetisches Verhalten der Ti(III)- und V(III)-Verbindungen.....82

3. Strukturuntersuchung an der Verbindung $CsTi^{III}Ti^{IV}O_2F_4$

3. 1 Darstellung.....85
3. 2 Einkristallaufnahmen.....89
3. 3 Diffraktometermessungen.....89
3. 4 Datenreduktion.....90
3. 5 Strukturmodell und Verfeinerung.....90
3. 6 Diskussion.....92
3. 6. 1 Oktaederverknüpfung im $RbNiCrF_6$-Typ.....92
3. 6. 2 Atomabstände und Winkel.....93

4. Strukturelle und magnetische Untersuchungen an Uebergangsmetallcyaniden vom Typ $CsM^{II}M^{III}(CN)_6$

4. 1 Problemstellung.....95
4. 2 Untersuchungen an den Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$ mit den M^{II}= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn,Mg.....96
4. 2. 1 Darstellung und Analysen der Verbindugen $CsM^{II}Co(CN)_6$.....96
4. 2. 2 Röntgenografische Untersuchungen.....97
4. 2. 2. 1 Zusammenhang zwischen Ionenradien (M^{II}) und Zellvolumen bei den Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$.100
4. 2. 3 IR-spektroskopische Untersuchungen.....101
4. 2. 4 Magnetische Untersuchungen.....103
4. 2. 4. 1 Auswertung der magnetischen Messungen für T-Grundterme in einem axialsymmetrischen Kristallfeld.....107
4. 2. 5. 1 LF-Messung an der Verbindung $CsCuCo(CN)_6$.....109
4. 2. 5. 2 ESR-Messung an der Verbindung $CsCuCo(CN)_6$....112
4. 2. 6 Struktur und Magnetismus der Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$.....114

4. 2. 6. 1 Struktur.....114
4. 2. 6. 2 Magnetismus.....118
4. 3 Untersuchungen an den Verbindungen $CsM^{II}Cr(CN)_6$ mit M^{II}= Zn, Mn.....119
4. 3. 1 Darstellung und Analysen.....119
4. 3. 2 Röntgenografische Untersuchungen.....120
4. 3. 3 IR-spektroskopische Untersuchungen.....120
4. 3. 4 Magnetische Untersuchungen.....121
4. 3. 5 Struktur und Magnetismus der Verbindungen $CsM^{II}Cr(CN)_6$ mit M^{II}= Zn, Mn.....124
4. 4 Spektroskopische und thermische Untersuchungen an der Verbindung $CsZnFe(CN)_6$.....128
4. 4. 1 Problemstellung.....128
4. 4. 2 Darstellung und Analysen.....129
4. 4. 3 Röntgenografische Untersuchungen.....129
4. 4. 4 IR-spektroskopische Untersuchungen.....130
4. 4. 5 Magnetische Messungen.....131
4. 4. 6 Thermische Untersuchungen.....133
4. 4. 6. 1 Differential-Thermo-Analyse von der Verbindung $CsZnFe(CN)_6$.....134
4. 4. 6. 2 IR-spektroskopische Untersuchung des Thermolyseproduktes.....135
4. 4. 6. 3 Röntgenografische Untersuchung des Thermolyseproduktes.....137
4. 4. 6. 4 Magnetische Messungen an dem Thermolyseprodukt.....137
4. 4. 7 Diskussion.....138

5. Untersuchungen zum Bindungsverhalten an der Verbindung $CsFe(CN)_3$

5. 1 Abhängigkeit des Bindungsverhaltens der Verbindung $CsFe(CN)_3$ von der Temperatur.....141
5. 1. 1 Röntgenografische Untersuchungen.....141
5. 1. 2 IR-spektroskopische Untersuchungen.....142
5. 1. 3 Magnetische Messungen.....143
5. 1. 4 Möβbauerspektroskopische Untersuchungen.....144
5. 1. 4. 1 Messung und Auswertung.....144
5. 1. 4. 2 Isomerieverschiebung.....145

5. 1. 4. 3 Linienintensität.....147
5. 1. 4. 4 Quadrupolaufspaltung.....148
5. 1. 4. 5 Diskussion der Meßergebnisse.....148
5. 2. Abhängigkeit der Bindungsverhältnisse vom Druck bei der Verbindung $CsFe(CN)_3$.....155
5. 2. 1 Problemstellung.....155
5. 2. 2 Mößbauer-Effekt zur Untersuchung von Konfigurationsumwandlungen.....155
5. 2. 3 IR-spektroskopische Untersuchungen zur Konfigurationsumwandlung $^5T_2 \rightarrow {}^1A_1$ unter Druck....159
5. 2. 4 Diskussion der Meßergebnisse.....162

6. Spektroskopische und thermische Untersuchungen an den Verbindungen $[(CH_3)_4N]_2BM^{III}(CN)_6$ mit B= Cs, Rb und M^{III} = Cr, Fe, Co

6. 1 Problemstellung.....166
6. 2 Darstellung und Analysen.....167
6. 3 Röntgenografische Untersuchungen.....168
6. 4 IR-spektroskopische Untersuchungen.....170
6. 5 DTA-Untersuchungen.....172
6. 6 Fluorierungsversuche.....174
6. 7 Diskussion.....177

Experimenteller Teil

I. Darstellung und Analysen der Ausgangsverbindungen.....180
I. 1 Binäre und ternäre Fluoride.....180
I. 2 Hexacyanoverbindungen.....181
I. 3 Analysen.....181
I. 4 Analysenergebnisse.....182
I. 5. 1 Darstellung der Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Ti_{1.5}F_6$ aus Lösung.....183
I. 5. 2 Darstellung der Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$....183
II. Röntgenaufnahmen an Pulvern und deren Auswertung.....184
II.1 Dichtebestimmung.....185

III. Magnetische Messungen und Auswertungen.....185
IV. LR-spektroskopische Untersuchungen.....187
V. IR-spektroskopische Untersuchungen.....188
VI. DTA-Untersuchungen.....188
VII. Hochdruck-Mößbauer-Untersuchungen.....189
Anhang A. Tabellen der magnetischen Messungen und deren Auswertungen.....190
B. Liste der beobachteten (F_o) und berechneten Strukturfaktoren (F_c) für $CsTi^{III}Ti^{IV}O_2F_4$....196
Literaturverzeichnis.....197

Allgemeiner Teil

1. Strukturelle und magnetische Untersuchungen an $CsM^{I}_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$, $CsM^{I}_{0.5}Fe_{1.5}F_6$ und $CsM^{I}_{0.5}Sc_{1.5}F_6$

1.1 Problemstellung

Ueber den Zusammenhang zwischen Struktur und Magnetismus gibt es eine Reihe von Veröffentlichungen an Uebergangsmetallfluoriden. Die Fluoride eignen sich gut als Modellsubstanzen für Untersu - chungen dieser Art, denn durch die extreme Elektronegativität des Fluors sind die Bindungselektronen am Fluor lokalisiert und kovalente Bindungsanteile sind nur schwach ausgeprägt. Die Strukturen von Fluoriden hängen daher vorwiegend von geometrischen Faktoren ab, ein Einfluß des Kristallfeldes oder von kovalenten Bindungsanteilen ist kaum feststellbar. In den Strukturen der meisten kovalenten Verbindungen sind dementsprechend einige allgemeine, einfache Regeln erfüllt, die aus dem vorliegenden experimentellen Material abgeleitet sind (116):

- Das Uebergangselement ist oktaedrisch von Fluor umgeben,
- die MF_6 - Oktaeder sind entweder isoliert oder über Ecken, Kanten oder Flächen verknüpft,
- alle Fluoratome sind an der Bildung der Oktaeder beteiligt.

Die magnetischen Eigenschaften der Fluoride sind weitgehend unbeeinflußt durch Elektronendelokalisierung, ein Umstand der die Interpretation der Meßergebnisse erleichtert. Abhängig von der Art der Verknüpfung der MF_6 - Oktaeder (gemeinsame Ecken, Kanten Flächen) lassen sich an ternären Fluoriden häufig magnetische Wechselwirkungen (antiferro- oder ferromagnetische) beobachten, die durch einen Superaustausch-Mechanismus beschrieben werden können.

Die Abhängigkeit der - meist antiferromagnetischen - Wechselwirkungen von der Elektronenkonfiguration der Uebergangsmetallkationen ist z.B. an Verbindungen in der modifizierten Pyrochlorstruktur vom $RbNiCrF_6$-Typ (9) untersucht worden (13, 14, 16, 69, 70, 76, 77, 78, 79, 108). In dieser Struktur liegt eine dreidimensional gleichartige Verknüpfung der Oktaeder über Ecken vor und die zwei- und dreiwertigen Uebergangsmetallionen können unabhängig

voneinander variiert werden. In Anbetracht der mit ca. 140° stark gewinkelten M - F - M - Brücken ergibt sich weiter die Frage, inwiefern an den magnetischen Wechselwirkungen außer den σ - auch π Kopplungen teilhaben. Zur Untersuchung dieses Problems sind e_g^o - konfigurierte Systeme wegen ihres relativ schwachen σ -Superaustausches geeignet, besonders aber Ionen mit noch nicht halbbesetztem t_{2g} - Zustand, also t_{2g}^1 und t_{2g}^2. In diesen Fällen erscheint nämlich ein unsymmetrischer π - Ueberlappungsbeitrag möglich, der zu einer ferromagnetischen Kopplungskomponente führt, wie sie auch tatsächlich bei den modifizierten Pyrochloren $CsM^{II}Ti^{III}F_6$ und $CsM^{II}V^{III}F_6$ mit M^{II} = Mg, Zn beobachtet wurde (16,53).

Courbion et. al. (26) haben darauf hingewiesen, daß die M^{II}/M^{III} - Ionenkombination im modifizierten Pyrochlortyp auch durch andere Kombinationen ersetzbar sein sollten. Für den Formeltyp $CsM^{I}_{0.5}M^{III}_{1.5}F_6$ fanden sie eine Reihe von Verbindungen, die teils in der $RbNiCrF_6$-Struktur, teils in niedriger symmetrischen, geordneten Varianten (Schichtstrukturen) kristallisieren (27, 28). Das wirft die Frage auf, der in der vorliegenden Arbeit nachgegangen wird, ob weitere derartiger insbesondere aber die entsprechenden Ti(III)-Verbindungen zugänglich sind und welche strukturellen und magnetischen Konsequenzen die Erhöhung des Ti(III)-Anteils im Vergleich zu den Pyrochloren vom Typ $CsM^{II}Ti^{III}F_6$ hat.

1.2.1 Darstellung und Eigenschaften von $CsM^{I}_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$ mit M^{I} = Li, Na, K, Rb, NH_4

Alle hier beschriebenen Verbindungen wurden aus wässriger, flußsaurer Lösung gemäß

$$2\ Cs_2CO_3 + M^{I}_2CO_3 + 6\ TiCl_3 + 24\ HF \rightarrow 4\ CsM^{I}_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6 + 12\ H_2O + 3\ CO_2$$

gefällt. Die genaue Beschreibung findet sich im experimentellen Teil.

Um auf eine eventuelle Hydrolyse der so erhaltenen Substanzen zu prüfen, wurde eine IR-spektroskopische Kontrolle vorgenommen. Im Bereich von 3500 - 3200 cm^{-1} und zwischen 1600 und 1700 cm^{-1} wurden keine dem H_2O zuzuordnenden Schwingungen beobachtet. Zwischen 1000 und 800 cm^{-1}, im Bereich der Ti^{IV}-O-Valenz - schwingungen, traten ebenfalls keine Banden auf. Daraus kann geschlossen werden, daß keine Ti^{III} - Oxydation stattfand.

Die analytische Charakterisierung der Proben wurde durch die cerimetrische Bestimmung des Ti(III)-Gehaltes und durch die Fluorbestimmung nach Warf (149) bzw. Seel (124)(im Falle des $Cs(NH_4)_{0.5}Ti_{1.5}F_6$) vorgenommen. Die Daten finden sich zusammengefaßt in Tabelle 1.1. Die pyknometrisch gemessenen Dichten werden in Tabelle 1.9 angegeben. Die kristallografische Charakterisierung der homogenen Pulverproben erfolgte röntgenografisch mit Hilfe von Diffraktometer-Aufnahmen.

Verbindung	Mol. Gew.	%Ti(III) ber.	gef.	% F ber.	gef.
$CsLi_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	322.22	22.29	22.1	35.37	35.2
$CsNa_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	330.24	21.75	21.5	34.51	34.5
$CsK_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	338.30	21.23	21.0	33.69	33.2
$CsRb_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	361.49	19.87	19.5	31.53	31.1
$Cs(NH_4)_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	327.75	21.92	21.5	34.78	34.6

Tab. 1. 1 Analysen der Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$

Versuche, die analogen Rubidium-Verbindungen $RbM^{I}_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$ darzustellen, führten weder bei der Präparation aus wässriger Lösung, noch bei der Festkörperreaktion

$$2\ RbTiF_4 + TiF_3 + M^{I}F \rightarrow 2\ RbM^{I}_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$$

zu einem positiven Ergebnis.

An der Luft sind die Proben über einen längeren Zeitraum nicht beständig. Nach vorausgehender teilweiser Hydrolyse wird das Ti(III) zu Ti(IV) oxydiert. Dieser Vorgang wurde an 5 Monate alten Proben von $CsLi_{0.5}Ti_{1.5}F_6$ und $CsRb_{0.5}Ti_{1.5}F_6$ verfolgt, die im verschlossenen Probenbehälter an der Luft aufbewahrt wurden. Bei einem zunächst geringen Hydrolysegrad ändert sich an der Lage der beobachteten Röntgenreflexe kaum etwas. Die ursprüngliche Struktur wird danach zunächst weitgehend beibehalten, obwohl nach den IR-Spektren bereits teilweise Ti(III) zu Ti(IV) oxydiert und F^- durch O^{2-} ersetzt wurde. Nach der vollständigen Oxydation des Ti(III) zu Ti(IV), die sich äußerlich durch eine Weißfärbung der Präparate zu erkennen gibt, entstehen dagegen mehrere neue Verbindungen. Dieser Befund läßt sich aus dem sehr linienreichen Pulverdiffraktogramm des oxydierten Produktes entnehmen. Durch Waschen des Oxydationsproduktes mit kaltem, schwach flußsaurem Wasser, lassen sich bei der Li-Verbindung und bei der Rb-Verbindung zwei schwerlösliche Komponenten isolieren, die beide kubisch indizierbar sind.

Im Falle der Li-Verbindung scheint allerdings tatsächlich eine etwas niedrigere Symmetrie vorzuliegen, da die Reflexe sehr stark verbreitert und bei großen Beugungswinkeln andeutungsweise aufgespalten sind. Die kubische Indizierung für die unlösliche Komponente des Oxydationsproduktes der Li-Verbindung liefert eine Gitterkonstante von 10.288(3) Å. Intensität und Abfolge der Reflexe entsprechen dem $RbNiCrF_6$-Typ.

Die kubische Komponente des Oxydationsproduktes der Rb-Verbindung läßt sich mit a = 9.314(2) Å indizieren. In beiden Verbindungen ist nach den IR-Spektren (Abbildung 1.1) etwas Kristallwasser enthalten. Den Spektren kann entnommen werden, daß es sich um Oxidfluoride handelt. Die beiden Banden im Bereich zwischen 800 und 1000 cm^{-1} weisen auf Ti^{IV}-O-Valenzschwingungen cis-ständiger Sauerstoffatome hin. Die Strukturierung der Banden im Ti^{IV}-F-Valenzschwingungsbereich zwischen 400 und 600 cm^{-1} weist auf ein Abweichen

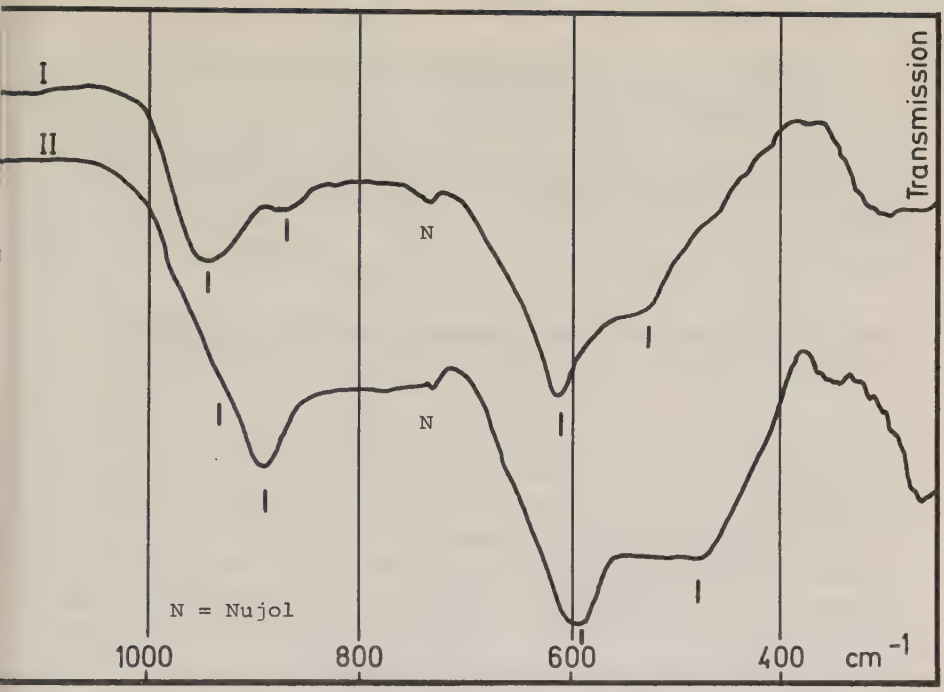


Abb. 1. 1 IR - Spektren der kubischen Oxydationsprodukte von $CsLi_{0,5}Ti_{1,5}F_6$ (I) und $CsRb_{0,5}Ti_{1,5}F_6$ (II) im Valenzschwingungsbereich

von der O_h - Symmetrie am Ti(IV) hin.

Diese Befunde könnten im Sinne einer Pyrochlorphase der ungefähren Zusammensetzung $CsLi_{1/3}Ti^{IV}_{5/3}O_2F_4$ für das erstgenannte Zersetzungsprodukt (I) gedeutet werden. Pause wang findet z.B. für das $CsVTiO2F_4$ eine kubische Zelle mit a = 10.31 Å (111). Das Zersetzungsprodukt (II) der Rubidium-Verbindung ist dagegen wohl als Elpasolith, etwa $Cs_2RbTiOF_5$, zu interpretieren, vergleichbar in seiner Gitterkonstante etwa dem Cs_2RbCrF_6 mit a = 9.15 Å (10).

1.2.2 Darstellung und Eigenschaften von $CsM^{I}_{0,5}Sc_{1,5}F_6$ mit M^{I} = Li, Na, K

Die Li- und Na-Verbindungen wurden durch Festkörperreaktion aus den Komponenten $CsScF_4$, ScF_3 und $M^{I}F$ gemäß

$$CsScF_4 + 0.5\ ScF_3 + 0.5\ M^{I}F \rightarrow CsM^{I}_{0,5}Sc_{1,5}F_6$$

dargestellt. Bei der K-Verbindung wurden $CsScF_4$ und $KScF_4$ eingesetzt:

$$CsScF_4 + 0.5\ KScF_4 \rightarrow CsK_{0,5}Sc_{1,5}F_6$$

So wurden die Komplikationen umgangen, die durch das hygroskopische KF entstehen. Die innig verriebenen stöchiometrischen Gemische wurden in eine Pt-Ampulle gefüllt und bei 120°C im Hochvakuum 12 h ausgeheizt. Anschließend wurden die Ampullen elektrisch verschweißt und mit ca. 100°C/h Aufheizgeschwindigkeit auf die Reaktionstemperatur von ca. 800°C gebracht.

In Tabelle 1.2 werden die Temperatur und Dauer des Temperns angegeben.

Verbindung	Mol. Gew.	Temperatur [°C]	Temper-zeit [h]	%F ber.	gef.
$CsLi_{0,5}Sc_{1,5}F_6$	317.80	820	60	35.87	35.7
$CsNa_{0,5}Sc_{1,5}F_6$	325.83	780	60	34.98	34.8
$Cs\ K_{0,5}Sc_{1,5}F_6$	333.89	780	60	34.14	34.2

Tab. 1. 2 Reaktionsbedingungen und Analysen von $CsM^{I}_{0,5}Sc_{1,5}F_6$

Die Ampullen wurden vor und nach der Reaktion gewogen. Da in allen Fällen praktisch keine Gewichtsveränderung auftrat und die Edukte analytisch auf Reinheit geprüft waren, wurde zur Reinheitskontrolle der Produkte nur noch jeweils eine Fluoridbestimmung vorgenommen. Alle drei Produkte sind weiß. Bemer-

kenswert ist die relativ hohe Reaktionstemperatur und die lange Reaktionsdauer die zur Bildung der Sc-Verbindungen im Vergleich zu analogen Verbindungen mit anderen M^{III} erforderlich ist. Die Ursache könnte in dem vergleichsweise großen Ionenradius des Sc^{3+} liegen, der einen Einbau in das gewünschte Gitter erschwert.

1.2.3 Darstellung und röntgenografische Befunde an $CsM^{I}_{0.5}Fe^{III}_{1.5}F_6$ mit M^{I} = Li, Na, K [+])

Diese Verbindungen wurden aus wässriger Lösung präpariert. Die M^{I}- und die Cs-Komponenten wurden in Form der Carbonate, die Fe(III)-Komponente als $FeCl_3$ eingesetzt. Von allen Komponenten wurde klare 40% flußsaure Lösungen hergestellt. Diese Lösungen wurden vereinigt, nach dem Zusatz von Aethanol fiel ein weißer Niederschlag aus, der über eine Polyäthylennutsche abgesaugt, gewaschen und bei 200°C im Hochvakuum getrocknet wurde. IR-spektroskopisch wurde die Abwesenheit von H_2O und OH^- nachgewiesen. In Tabelle 1. 3 sind die Analysen und Röntgendaten angegeben.

Verbindung	Mol. Gew.	Gitter	Gitterparameter [Å]	%F ber.	%F gef.	%Fe ber.	%Fe gef.
$CsLi_{0.5}Fe_{1.5}F_6$	334.14	kubisch	a=10.277(2)	34.11		25.07	
					34.3		24.7
$CsNa_{0.5}Fe_{1.5}F_6$	342.17	ortho-	a=10.798(7)	33.31		24.48	
		rhombisch	b=14.850(6)		33.2		24.3
			c=1o.418(5)				
$Cs\ K_{0.5}Fe_{1.5}F_6$	350.23	hexagonal	a=14.935(4)	32.55		23.91	
			c=18.630(6)		32.6		24.0

Tab. 1. 3 Analysen- und Röntgendaten von $CsM^{I}_{0.5}Fe_{1.5}F_6$

[+]) Diese Ergebnisse wurden der Diplomarbeit (S3) entnommen.

1.3.1 Röntgenografische Befunde an $CsM^{I}_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$

Alle röntgenografischen Untersuchungen wurden an den frisch präparierten Pulverproben vorgenommen, die Proben wurden mit Ausnahme der durch Festkörperreaktion dargestellten Sc-verbindungen nicht noch einmal getempert.

1.3.1.1 $CsLi_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$

Das linienreiche Pulverdiffraktogramm dieser Verbindung zeigt im Vergleich mit den kubischen Verbindungen von $RbNiCrF_6$-Typ deutlich, daß jeweils eine Gruppe von Reflexen aus einem kubischen Reflex durch Aufspaltung hervorgeht (vgl. dazu die Strichdiagramme in Abbildung 1.3). Ausgehend von dieser Beobachtung wurde nach einer Transformation der kubischen Elementarzelle in eine niedriger symmetrische kristallografische Zelle gesucht, die eine Indizierung der beobachteten Reflexe erlaubt. Abbildung 1. 2. zeigt die gewählte Transformation der kubischen in eine monokline Elementarzelle, aus der sich die Transformationsmatrix

$$\begin{vmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

für die Millerschen Indices ergibt.

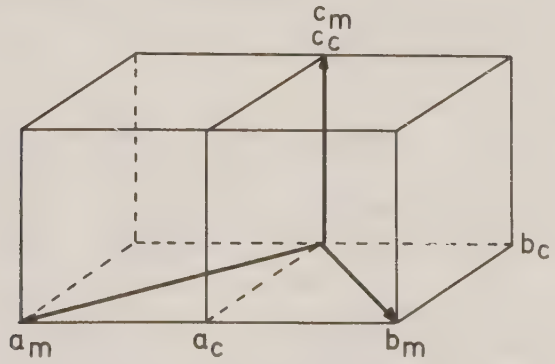


Abb. 1. 2 Zusammenhang zwischen kubischer (a_c) und monokliner (a_m, b_m, c_m) Elementarzelle

Zwischen den kubischen und monoklinen Gitterkonstanten besteht der Zusammenhang

$a_m = \sqrt{2} \cdot a_c$, $b_m = \sqrt{2} \cdot a_c$, $c_m = c_c$.

Wird die Transformationsmatrix auf die kubischen hkl-Werte und deren Permutationen angewandt, ergibt sich die in Tabelle 1. 4. angegebene Indizierung mit den monoklinen Gitterkonstanten a = 14.66(1)Å, b= 14.79(1)Å, c = 10.40(1)Å und β = 93.32(9)°. Bei 16 Formeleinheiten pro Elementarzelle beträgt die Röntgendichte 3.803 g/cm^3, im Vergleich zur pyknometrischen Dichte von 3.81 g/cm^3.

1.3.1.2 $CsNa_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$

Das ebenfalls linienreiche Pulverdiffraktogramm dieser Verbindung zeigt eine relativ enge Verwandschaft mit dem des $CsLi_{0.5}Ti_{1.5}F_6$, wie aus Abbildung 1. 3 der Strichdiagramme hervorgeht. Allerdings spalten die kubischen Reflexe hier in weniger Komponenten auf als bei der anlogen Li-Verbindung. Am Beispiel des kubischen 220-Reflexes läßt sich der Unterschied gut erkennen. Bei der Li-Verbindung werden zwei Reflexgruppen gefunden, die jeweils aus einem intensitätsstarken und einem intensitätsschwächeren Reflex bestehen. Bei der Na-Verbindung werden zwar ebenfalls zwei Reflexgruppen gefunden, aber die bei größeren Beugungswinkeln liegende besteht nur noch aus einer nicht aufgespaltenen Linie. Die bei etwas kleineren Winkeln beobachtete Gruppe ist bei gleicher relativer Intensitätsabfolge geringer als in der Li-Verbindung aufgespalten. Unter Anwendung der o. a. Transformation läßt sich die Verbindung ebenfalls monoklin indizieren. Die Verzerrung ist aber mit einem Wert von β = 91° deutlich geringer als in der analogen Li-Verbindung. Die monoklinen Gitterparameter lauten a = 14.74(1) Å, b = 15.16(1)Å, c = 10.618(7)Å und β = 91.08(6)°. Die Indizierung der Verbindung wird in Tabelle 1.5 angegeben.

1.3.1.3 $CsK_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$

Das Röntgendiffraktogramm entspricht in Reflex- und Intensi-

tätsabfolge dem kubischen $RbNiCrF_6$-Typ mit einer Gitterkonstanten von a = 10.746(1) Å . Im Vergleich mit aus Festkörperreaktionen erhaltenen modifizierten Pyrochloren sind die Halbwertsbreiten der beobachteten Reflexe der K-Verbindung etwas verbreitert. Diese Beobachtung wird bei allen aus Lösung erhaltenen Präparaten dieses Typs gemacht. Die leichte Verbreiterung der Reflexe kann ihre Ursache entweder in einer sehr geringen Korngröße der Präparate haben, oder es deutet sich darin eine Verzerrungskomponente des Gitters an. In Tabelle 1.6 wird die Indizierung der Verbindung angegeben. Das Strichdiagramm der K-Verbindung entspricht, bis auf eine leichte Verschiebung zu größeren Beugungswinkeln, dem des $CsRb_{0,5}Ti_{1,5}F_6$, das in Abbildung 1. 3 gezeigt wird.

1. 3. 1. 4 $CsRb_{0,5}Ti^{III}_{1,5}F_6$

Auch dieses Präparat zeigt ein dem $RbNiCrF_6$-Typ entsprechendes kubisch indizierbares Pulverdiagramm mit einer Gitterkonstanten a = 10.806(1)Å. Die Indizierung wird in Tabelle 1.7 angegeben, Abbildung 1.3 zeigt das Strichdiagramm.

1. 3. 1. 5 $Cs(NH_4)_{0,5}Ti_{1,5}F_6$

Im Gegensatz zu den K- und Rb-Verbindungen findet man bei der NH_4-Verbindung kein kubisch indizierbares Röntgenpulverdiffraktogramm. Eine relativ enge Verwandtschaft zu den kubischen Verbindungen ist allerdings unverkennbar. Die Reflex- und Intensitätsabfolge des $RbNiCrF_6$-Typs wird im Prinzip beibehalten, mit der Einschränkung, daß eine Reihe von Reflexen schwach aufspalten (vgl. Abb. 1.3). Unter Anwendung der bei der Li-Verbindung angegebenen Transformationsmatrix auf die kubischen hkl-Werte ergibt sich, daß alle Reflexe orthorhombisch indiziert werden können mit den Gitterkonstanten a = 15.282(8) Å, b = 15.35(2) Å und c = 10.875(8) Å. In Tabelle 1.8 werden die Indizierungen angegeben.

Tabelle 1. 4 Röntgeninterferenzen der Verbindung $CsLi_{0,5}Ti_{1,5}F_6$, CuK_α -Strahlung
a = 14.662(11), b = 14.791(16) Å
c = 10.408(10) Å, β = 93.32(9)°

h	k	l	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int(rel)	d_{obs}
0	0	$\bar{2}$	17.07	17.07	14	5.194
2	2	$\bar{2}$	23.67	23.68	18	3.758
0	4	0	23.92	24.04	31	3.720
4	0	0	24.37	24.30	66	3.652
$\bar{2}$	2	2	24.67	24.68	27	3.608
$\bar{4}$	2	1	28.07	28.08	80	3.178
2	4	$\bar{1}$	28.17	28.13	100	3.167
2	4	1	28.67	28.57	33	3.113
4	0	$\bar{2}$	29.09	29.00	26	3.072
2	0	3	29.27	29.14	13	3.051
0	4	2	29.79	29.65	5	2.999
4	0	2	30.52	30.66	5	2.928
4	4	0	34.42	34.47	21	2.605
4	2	$\bar{3}$	36.87	36.74	9	2.437
2	4	$\bar{3}$	37.07	37.12	13	2.425
0	6	1	37.45	37.48	10	2.401
6	0	1	38.32	38.37	10	2.348
$\bar{6}$	2	0	38.77	38.87	3	2.322
6	2	$\bar{2}$	41.79	41.79	3	2.161
2	6	$\bar{2}$	42.07	42.10	10	2.147
2	6	2	42.82	42.71	4	2.111
6	2	2	43.62	43.63	3	2.074
2	0	$\bar{5}$	44.52	44.62	15	2.025
6	4	$\bar{1}$	45.02	44.93	8	2.013
0	2	5	45.37	45.32	10	1.998
6	4	1	45.87	45.81	6	1.978
2	1	5	46.47	46.51	8	1.954
4	4	$\bar{4}$	48.42	48.49	9	1.879
3	1	5	48.92	48.99	20	1.861
$\bar{8}$	0	0	49.92	49.82	14	1.826
4	4	4	50.72	50.67	4	1.799

Tabelle 1. 5 Röntgeninterferenzen der Verbindung $CsNa_{0,5}Ti_{1,5}F_6$, CuK_α-Strahlung
a = 14.74(1) Å, b = 15.16(1) Å
c = 10.618(7)Å, β = 91.08(6)°

h	k	l	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int(rel)	d_{obs}
0	0	2	16.67	16.70	4	5.318
0	4	0	23.42	23.46	13	3.798
$\bar{2}$	2	2	23.52	23.59	24	3.782

h	k	l	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int(rel)	d_{obs}
$\bar{4}$	0	0	24.15	24.15	80	3.685
$\bar{2}$	4	1	27.67	27.69	57	3.223
2	4	1	27.87	27.83	100	3.201
4	2	1	28.25	28.34	38	3.158
0	4	2	29.00	29.93	10	3.078
$\bar{4}$	1	2	29.75	29.83	5	3.002
0	0	4	33.77	33.77	14	2.654
4	4	0	33.97	33.92	5	2.639
$\bar{2}$	4	3	36.67	36.65	13	2.450
2	4	3	37.07	36.98	6	2.425
4	2	$\bar{3}$	37.52	37.49	6	2.397
2	6	$\bar{2}$	41.27	41.31	5	2.187
2	6	2	41.47	41.51	13	2.177
4	0	$\bar{4}$	41.67	41.55	13	2.167
4	0	4	42.42	42.34	10	2.130
$\bar{2}$	0	5	44.07	44.16	12	2.054
0	2	5	44.27	44.29	10	2.046
$\bar{6}$	4	1	44.67	44.63	6	2.028
6	0	3	45.27	45.33	10	2.003
0	8	0	47.97	47.98	8	1.896
$\bar{4}$	4	4	48.27	48.26	8	1.885

Tabelle 1. 6 Röntgeninterferenzen der Verbindung $CsK_{0.5}Ti_{1,5}F_6$, CuK_α-Strahlung
a = 10.746(1) Å

h	k	l	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int(rel)	d_{obs}
2	2	0	23.39	23.42	43	3.803
3	1	1	27.59	27.53	100	3.232
2	2	2	28.74	28.76	14	3.106
3	3	1	36.41	36.45	10	2.467
4	2	2	41.14	41.16	10	2.194
5	1	1				
3	3	3	43.69	43.78	20	2.071
4	4	0	47.84	47.89	15	1.901
6	2	0	54.04	53.97	5	1.696
5	3	3	56.04	56.13	8	1.640
6	4	2	65.14	64.95	8	1.432
7	3	1				
5	5	3	66.89	66.89	5	1.398

Tabelle 1. 7 Röntgeninterferenzen der Verbindung $CsRb_{0.5}Ti_{1.5}F_6$, CuK_α-Strahlung
a = 10.806(1) Å

h	k	l	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int(rel)	d_{obs}
2	2	0	23.32	23.28	45	3.814
3	1	1	27.37	27.37	100	3.258
2	2	2	28.61	28.61	16	3.118
4	0	0	33.17	33.15	2	2.700
3	3	1	36.22	36.23	12	2.480
4	2	0	37.25	37.20	4	2.413
4	2	2	40.87	40.90	9	2.207
5	1	1				
3	3	3	43.52	43.51	22	2.079
4	4	0	47.62	47.59	19	1.909
6	2	0	53.62	53.63	4	1.709
5	3	3	55.82	55.78	7	1.646
6	2	2	56.47	56.48	5	1.629
6	4	2	64.52	64.52	3	1.444
7	3	1				
5	5	3	66.42	66.45	8	1.407

Tabelle 1. 8 Röntgeninterferenzen der Verbindung $Cs(NH_4)_{0.5}Ti_{1.5}F_6$, CuK_α-Strahlung
a = 15.282(8) Å, b = 15.35(2) Å
c = 10.875(8) Å

h	k	l	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int(rel)	d_{obs}
2	2	0	16.39	16.37	2	5.408
2	2	2	23.17	23.18	48	3.838
4	2	1	27.32	27.32	100	3.264
4	0	2	28.62	28.55	14	3.118
4	4	0	33.07	33.09	8	2.708
6	0	1	36.17	36.22	14	2.483
2	2	4	37.04	37.00	3	2.427
6	2	0	37.19	37.22	3	2.415
4	0	4	40.67	40.73	6	2.218
6	2	2	40.87	40.85	10	2.208
2	0	5	43.22	43.25	10	2.093
6	4	1	43.47	43.45	18	2.081
4	4	4	47.37	47.39	6	1.918
8	0	0	47.62	47.60	20	1.909
4	2	5	49.67	49.67	3	1.835
8	0	2	50.67	50.65	2	1.804
8	4	0	53.57	53.59	6	1.710
8	2	3	55.82	55.69	8	1.646
8	4	2	56.30	56.40	4	1.634

Verbindung	Gitter	Gitter-parameter [Å]	Volumen(V) der Ele-ment.Zelle [Å^3]	Formel-einh pro EZ (z)	V/z [Å^3]	d_{pyk} [g.cm^{-3}]	$d_{rö}$ [g.cm^{-3}]
$CsLi_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	monoklin	a = 14.66(1)	2251.2	16	140.7	3.81	3.80_3
		b = 14.79(1)					
		c = 10.40(1)					
		β = 93.32(9)					
$CsNa_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	monoklin	a = 14.74(1)	2372.2	16	148.3	3.64	3.70
		b = 15.16(1)					
		c = 10.61(8)					
		β = 91.08(6)					
$Cs\ K_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	kubisch	a = 10.746(1)	1240.9	8	155.1	3.60	3.62
$CsRb_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	kubisch	a = 10.8o6(1)	1261.8	8	157.7	3.76	3.80
$Cs(NH_4)_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	ortho-rhombisch	a = 15.282(8)	2550.7	16	159.4	3.38	3.41
		b = 15.35 (2)					
		c = 10.875(8)					

Tab. 1. 9 Zusammenfassung der Röntgendaten von $CsM^{I}_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$

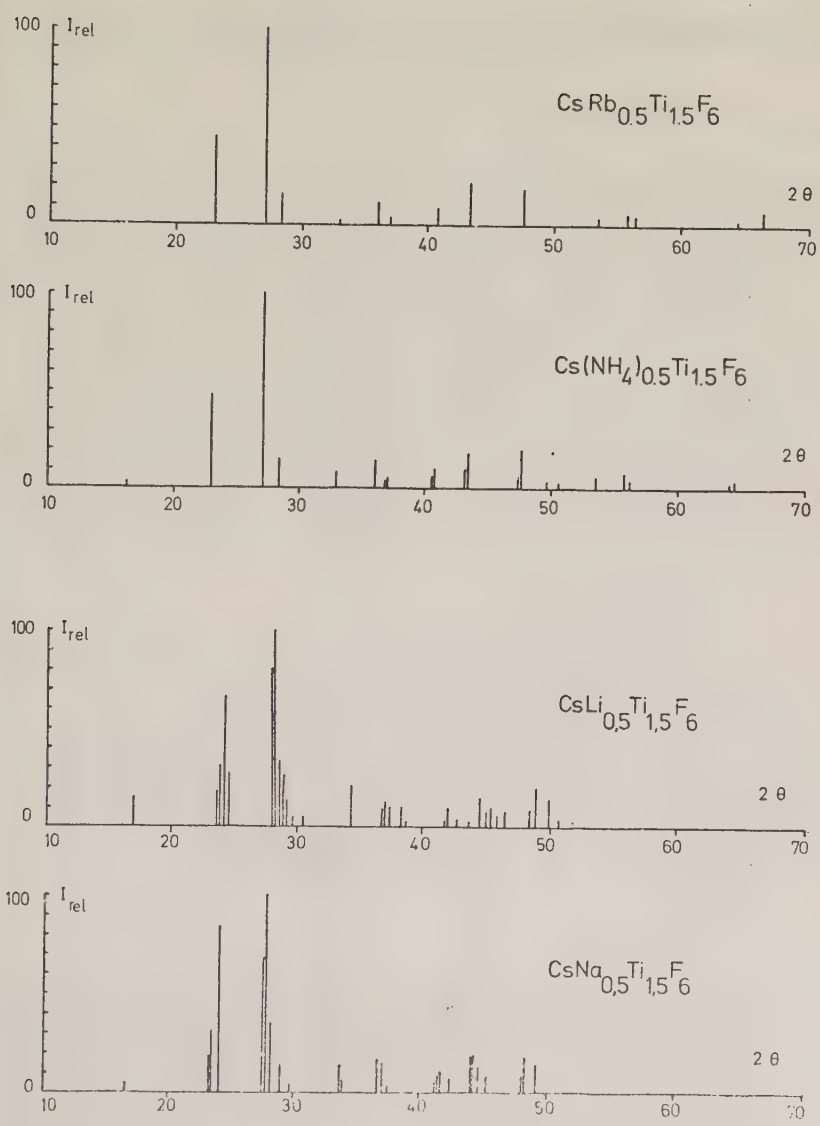


Abb. 1. 3 Strichdiagramme der Röntgenreflexe (Pulver) der Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Ti_{1.5}F_6$

1. 3. 2 Röntgenografische Befunde an $CsM^{I}_{0.5}Sc_{1.5}F_6$

1. 3. 2. 1 $CsLi_{0.5}Sc_{1.5}F_6$

Das Röntgendiffraktogramm entspricht in der Abfolge und Intensität der Reflexe dem des $RbNiCrF_6$-Typs. Allerdings fehlt die zu größeren Beugungswinkeln hin sonst bei den hier dargestellten kubischen Verbindungen beobachtete deutliche Aufspaltung der Reflexe in K_{α_1}- und K_{α_2}-Linien. Außerdem sind die Linien etwas verbreitert im Vergleich zu den sonst beobachteten Halbwertsbreiten. Neben den kubisch indizierbaren Reflexen mit a = 10.543(1)Å werden noch einige zusätzliche schwache Reflexe gefunden, die nicht indiziert werden konnten. Nach einer Intensitätsabschätzung entsprechen sie einer Verunreinigung von ca. 5 %. In der Indizierungstabelle (Tabelle 1. 10) sind die Werte angegeben.

1. 3. 2. 2 $CsNa_{0.5}Sc_{1.5}F_6$

Das Röntgenpulverdiagramm dieser Verbindung läßt sich vollkommen kubisch-flächenzentriert mit a = 10.743(1)Å indizieren (Tabelle 1. 11) und entspricht dem Muster des $RbNiCrF_6$-Typs. Zu größeren Beugungswinkeln hin spalten die beobachteten Reflexe sauber in K_{α_1}- und K_{α_2}-Linien auf, wie es bei den modifizierten Pyrochloren in der Regel gefunden wird.

1. 3. 2. 3 $CsK_{0.5}Sc_{1.5}F_6$

Das Röntgendiffraktogramm entspricht in Reflex- und Intensitätsabfolge nicht dem des erwarteten modifizierten Pyrochlors, sondern der Ausgangsverbindung $CsScF_4$ (61). Daß bei der Reaktion eine Umsetzung stattgefunden hat ergibt sich aus dem Verschwinden der Linien des $KScF_4$. Diese Verbindung hat ein linienreiches Diffraktogramm, von dem auch die intensivsten Reflexe nicht mehr in der vorliegenden Aufnahme beobachtet werden können. Bemerkenswert ist eine geringe Linienverbreiterung

Tabelle 1. 10 Röntgeninterferenzen der Verbindung
$CsLi_{0,5}Sc_{1,5}F_6$, CuK_α-Strahlung
a = 10.543(1) Å

h	k	l	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int(rel)	d_{obs}
2	2	0	23.87	23.87	72	3.728
3	1	1	28.04	28.06	100	3.182
2	2	2	29.30	29.34	10	3.049
4	0	0	34.00	34.01	17	2.637
3	3	1	37.14	37.12	22	2.421
4	2	2	42.00	41.98	11	2.152
5	1	1				
3	3	3	44.64	44.66	22	2.030
4	4	0	48.89	48.87	19	1.863
5	3	1	51.29	51.26	2	1.781
6	2	0	55.09	55.09	11	1.667
5	3	3	57.29	57.30	6	1.608
6	2	2	58.04	58.03	2	1.589
6	4	2	66.34	66.34	4	1.409
7	3	1				
5	5	3	68.34	68.33	7	1.373

Tabelle 1. 11 Röntgeninterferenzen der Verbindung
$CsNa_{0.5}Sc_{1.5}F_6$, CuK_α - Strahlung
a = 10.743(1) Å

h	k	l	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int(rel)	d_{obs}
2	2	0	23.39	23.41	45	3.803
3	1	1	27.49	27.53	100	3.245
2	2	2	28.74	28.78	7	3.106
4	0	0	33.34	33.36	7	2.687
3	3	1	36.39	36.45	15	2.469
4	2	2	41.14	41.16	15	2.194
5	1	1				
3	3	3	43.76	43.78	20	2.069
4	4	0	47.87	47.89	21	1.900
5	3	1	50.24	50.24	1	1.816
6	2	0	53.96	53.97	9	1.699
5	3	3	56.14	56.14	12	1.638
6	2	2	56.84	56.84	4	1.620
6	4	2	64.94	64.95	8	1.436
7	3	1	66.89	66.89	8	1.399
5	5	3				
8	0	0	70.09	70.06	4	1.343
8	2	2	75.09	75.01	2	1.265
6	6	0				
7	5	1	76.89	76.84	2	1.240
5	5	5				

Tabelle 1. 12 Röntgeninterferenzen der Verbindung $CsK_{0.5}Sc_{1.5}F_6$, CuK_α-Strahlung
a = 7.982(3) Å, c = 6.797(3) Å
c/a = 0.851

h	k	l	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int(rel)	d_{obs}
2	0	0	22.25	22.27	4	3.995
2	0	1	25.88	25.88	100	3.442
0	0	2	26.15	26.22	47	3.407
2	2	0	31.70	31.70	28	2.822
2	0	2	34.55	34.66	27	2.595
2	2	2	41.58	41.59	7	2.172
4	0	0	45.50	45.45	13	1.993
2	0	3	46.08	46.06	14	1.970
2	2	3	51.73	51.74	2	1.767
4	2	1	53.02	53.04	17	1.727
4	0	2	53.18	53.22	17	1.722
0	0	4	53.98	53.95	4	1.699
4	2	2	58.45	58.39	3	1.579
2	2	4	64.00	63.95	3	1.455

von etwa 1.25 : 1 im Vergleich zu $CsScF_4$. Eine nennenswerte Verschiebung der Reflexe tritt jedoch nicht auf. Offensichtlich werden die K^+-Ionen im vorliegenden Mischkristall in das $CsScF_4$-Gitter statistisch auf Cs-Plätzen eingebaut, ohne daß die Struktur dabei kontrahiert wird. Die Gitterparameter für die tetragonale Elementarzelle sind praktisch die gleichen, wie für $CsScF_4$ (Werte in Klammern) mit a = 7.982(3)Å (7.98) c = 6.797(3)Å (6.79) In Tabelle 1.12 wird die Indizierung angegeben. In Tabelle 1.13 werden die röntgenografischen Befunde der $CsM^{I}_{0.5}Sc_{1.5}F_6$ zusammengefaßt.

Verbindung	Gitter	Gitterparameter [Å]	Volumen der Elementarzelle [Å^3]
$CsLi_{0.5}Sc_{1.5}F_6$	kubisch	a = 10.543(1)	1171.90
$CsNa_{0.5}Sc_{1.5}F_6$	kubisch	a = 10.743(1)	1239.87
$Cs\ K_{0.5}Sc_{1.5}F_6$	tetragonal	a = 7.982(3) c = 6.797(3)	433.05

Tab. 1. 13 Zusammenfassung der Röntgenbefunde von $CsM^{I}_{0.5}Sc_{1.5}F_6$

1. 3. 3 Zusammenhang zwischen Kationenradien und Zellvolumen der Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$

In Abbildung 1.4 wird der Einfluß der M^I-Kationenradien auf das Zellvolumen dargestellt. Im allgemeinen findet man bei gleichen Strukturen eine weitgehend lineare Abhängigkeit des Molvolumens von der Größe der Ionen, die isomorph ersetzt werden. Umgekehrt lassen sich in solchen Fällen aus den gemessenen Molvolumina Rückschlüsse auf die Ionengröße ziehen. Dem Diagramm wurden die Ionenradien von Shannon und Prewitt (12S,T4) zugrunde gelegt. Das Volumen der Elementarzelle wie es sich aus den Röntgendaten berechnen läßt wurde auf eine Formeleinheit bezogen (vgl. Tab. 1. 9) und gegen r^3 der M^I aufgetragen. Abb. 1.4 zeigt den an-

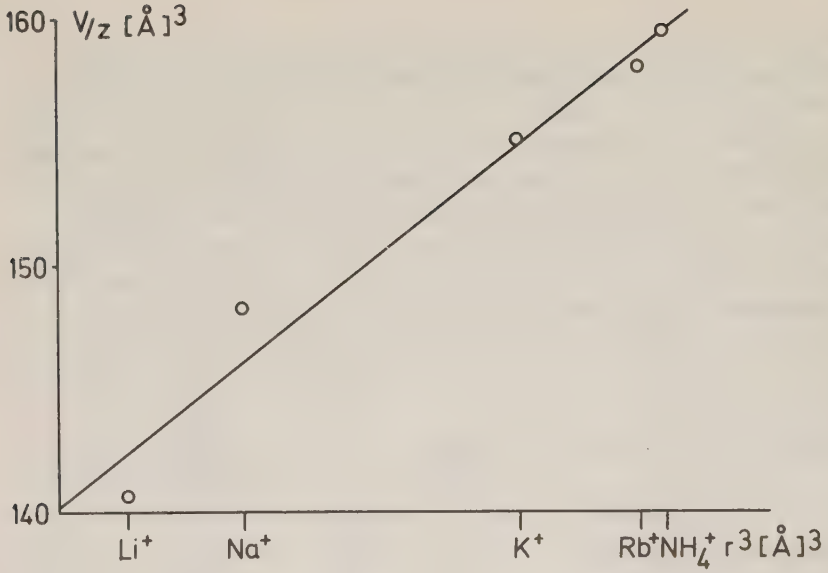


Abb. 1. 4 Zusammenhang zwischen r^3 von M^I und dem Volumen der Elementarzelle pro Formeleinheit bei $CsM^I_{0,5}Ti^{III}_{1,5}F_6$

nähernd linearen Zusammenhang zwischen diesen Größen. Die maximale Abweichung von der nach dem kleinste-Quadrate-Verfahren erhaltenen Geraden beträgt bei der Na-Verbindung 1.4% zu größeren und bei der Li-Verbindung 1.2% zu kleineren Werten. Aus dem Zellvolumen der Ammonium-Verbindung des vorliegenden Strukturtyps läßt sich auf diese Weise der Ionenradius für das NH_4^+-Ion zu 1.51 Å abschätzen. Er liegt damit noch etwas über dem Radius für das 6-fach koordinierte Rb^{+1} (1.49 Å). Analoge Vergrößerungen des sonst kleineren NH_4^+-Ions gegenüber dem Rb^+-Ion zeigen sich in den meisten Fluorverbindungen (8). Das hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß das NH_4^+-Ion durch Wasserstoffbrücken in Orientierungen fixiert wird, in denen es nicht optimal die Gitterlücken ausnützen kann.

Der gefundene lineare Zusammenhang deutet darauf hin, daß die fünf untersuchten Verbindungen $CsM^I_{0,5}Ti^{III}_{1,5}F_6$ trotz ihrer verschiedenen - monoklin, orthorhombisch, kubisch - Symmetrie in naher struktureller Verwandtschaft stehen. Der Grundtyp ist

zweifellos die $RbNiCrF_6$-Struktur. Dies geht einmal aus der Existenz der kubischen Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Ti_{1.5}F_6$ hervor, zum anderen ergibt sich auch beim Vergleich der Formelvolumina für das monokline $CsLi_{0.5}Ti_{1.5}F_6$ (V/z = 140.7 $Å^3$) praktisch derselbe Wert, wie für das kubisch im $RbNiCrF_6$-Typ kristallisierende $CsZnFeF_6$ (V/z = 140.4 $Å^3$, a = 10.396 Å (16)). Dieses Beispiel wurde gewählt, weil die mittleren Radien (18,19) für $Zn^{2+}_{0.5}Fe^{3+}_{0.5}$ und $Li^{+}_{0.25}Ti^{3+}_{0.75}$ gleich sind und $\bar{r}$ = 0.6925 Å betragen.

1. 4 Ligandenfeldspektroskopische Untersuchungen an $CsM^{I}_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$

1. 4. 1 Ti(III) in Ligandenfeldern mit tetragonaler oder trigonaler Symmetrie

Das freie Ti(III)-Ion hat einen fünffach bahnentarteten ^2D-Term als Elektronengrundzustand. In Ti(III)-Komplexen mit sechs gleichen Liganden, wie sie in den hier diskutierten Fluorokomplexen vorliegen, wird die Entartung teilweise aufgehoben und bei regulärer O_h-Symmetrie erfolgt eine Aufspaltung in einen $^2T_{2g}$ (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) und in einen ^2E_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) Zustand. Die Energiedifferenz zwischen $^2T_{2g}$ und ^2E_g wird definitionsgemäß mit 10 Dq angesetzt.

Für ein d^1-System (Ti^{3+}) ist ein dreifach entarteter Grundzustand ($^2T_{2g}$) nicht stabil. Entsprechend dem Theorem von Jahn und Teller (74) muß ein nicht mehr bahnentarteter Term Grundzustand sein. Das kann durch eine Verzerrung der Oktaeder erreicht werden. Im einfachsten Fall einer D_{4h}- oder D_{3d}-Symmetrie ergibt sich eine Stauchung der Einzeloktaeder entlang der 4- oder 3-zähligen Achsen. d^1-Systeme zeigen im allgemeinen einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt, d.h. die Verzerrung der Einzeloktaeder erfolgt mit sehr schnellem Wechsel der Vorzugsachsen in allen drei Raumrichtungen (146). Bei tetragonaler Symmetrie ist die Aufspaltung des Grundzustandes durch $3\delta_1$ und die des angeregten Zustandes durch $4\delta_2$ gegeben. Ausgehend vm MO-Modell wird $4\delta_2 > 3\delta_1$ erwartet, weil der $^2T_{2g}$- Zustand σ-nichtbindenden bzw. - wenn π-Anteile vorliegen - schwach antibindenden Charakter hat. Der

^2E_g - Zustand hat dagegen stark σ-antibindenden Charakter.

Wie aus Abbildung 1. 5 zu entnehmen, erlaubt die Anzahl der im LF-Spektrum beobachteten Banden einen Schluß auf die Art der Deformation der $[TiF_6]$-Oktaeder. Bei tetragonaler Stauchung oder Weitung werden zwei Uebergänge erwartet, bei trigonaler Deformation dagegen nur einer.

Die Ligandenfeldstärke 10 Dq errechnet man nach Abb. 1. 5 entsprechend dem Schwerpunktsatz zu

$$10\ Dq = II - 2\,\delta_2 - 2\,\delta_1$$

Die Größe von $3\,\delta_1$, die Aufspaltung des Grundzustandes kann den Remissionsspektren nicht entnommen werden, sie läßt sich aber über die Auswertung von magnetischen Suszeptibilitätsmessungen bestimmen. Man findet, daß sie klein gegenüber $4\,\delta_2$ ist und näherungsweise auch

$$10\ Dq = II - 2\,\delta_2$$

angesetzt werden kann.

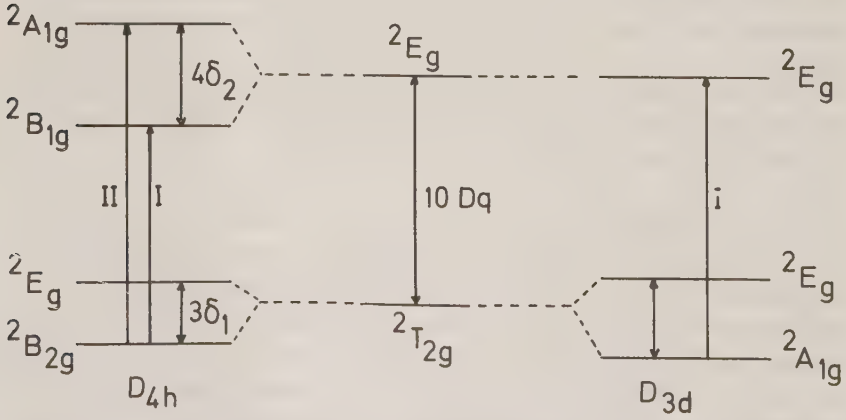


Abb. 1. 5 Termschema des Ti^{3+} in trigonalen und tetragonalen Kristallfeldern

1. 4. 2 Ligandenfeldspektren der Fluorokomplexe $CsM^{I}_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$

In der Literatur finden sich eine Reihe von Beispielen ligandenfeldspektroskopischer Messungen an Ti(III)-Fluorokomplexen.

In Tabelle 1. 14 werden einige Ergebnisse zusammengefaßt.

Verbindung	Lit.	Banden-lage [cm^{-1}]	$4\delta_2$ [cm^{-1}]	10 Dq [cm^{-1}]	$\frac{4\delta_2}{10Dq}$	Struktur
Na_2KTiF_6	(15)	16000 18900	2900	17450	0.16	kubischer Elpasolith
K_2NaTiF_6	(15, 151)	16100 18900	2800	17500	0.16	kubischer Elpasolith
$(NH_4)_3TiF_6$	(15, 121)	15100 19000	3900	17050	0.23	Kryolith
$CsTiF_4$	(151)	13890 21270	7380	17580	0.41	$CsFeF_4$-Typ
TiF_3	(70, 151)	14100 17860	3760	15980	0.23	VF_3-Typ
$(NH_4)_2TiF_5$	(64)	15115 19000	3885	17058	0.23	
$(NH_4)ZnTiF_6.6H_2O$	(64)	14535 22124	7590	18328	0.41	

Tab. 1. 14 LF-spektroskopische Ergebnisse von ausgewählten Ti(III)-Fluorokomplexen

Bei den Inselstrukturen der kubischen Elpasolithe A_2BTiF_6, in denen durch das Gitter keine Vorzugsrichtung vorgegeben wird, liegen die 10 Dq-Werte im Bereich von ca. 17500 cm^{-1}, die $4\delta_2$-Werte werden mit ungefähr 2800 cm^{-1} angegeben. Wird durch den Gittertyp bereits eine tetragonale Symmetrie vorgegeben, wie das bei den Verbindungen $ATiF_4$ der Fall ist, dann ist die Aufspaltung des ^2E_g - Terms besonders ausgeprägt. Das Beispiel des $CsTiF_4$ zeigt mit $4\delta_2$ = 7380 cm^{-1} mehr als eine Verdoppelung dieses Wertes im Vergleich zu den Elpasolithen. Charakteristisch bei den Verbindungen $ATiF_4$ ist auch das sehr breite Maximum der Bande bei ca. 21000 cm^{-1} (61). Eine ähnlich starke Aufspaltung von $4\delta_2$ findet sich im $(NH_4)ZnTiF_6.6H_2O$ mit 7590 cm^{-1}. Die Autoren geben an, daß diese Verbindung dem

$(NH_4)ZnAlF_6.6H_2O$ (98) strukturell vergleichbar sei, das monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert. Die Werte von 10 Dq in Tabelle 1. 14 schwanken in relativ engen Grenzen, wie es bei gleichbleibendem Liganden zu erwarten ist.

Relativ große Werte für $4\delta_2$ werden im Vergleich zu den vorstehenden Substanzen bei den Verbindungen vom Typ $CsM^{I}_{0,5}Ti^{III}_{1,5}F_6$ gefunden. In Tabelle 1. 15 werden die Ergebnisse der LF-Spektren zusammengefaßt.

Verbindung	Bandenlage [cm^{-1}]	$4\delta_2$ [cm^{-1}]	10 Dq [cm^{-1}]	$\frac{4\delta_2}{10Dq}$	Struktur
$CsLi_{0,5}Ti_{1,5}F_6$	I 14100	8400	18300	0.45	monoklin
	II 18000				
	III 22500				
$CsNa_{0,5}Ti_{1,5}F_6$	I 14100	8400	18300	0.45	monoklin
	II 18000				
	III 22500				
$Cs\ K_{0,5}Ti_{1,5}F_6$	I 13900	8100	17950	0.45	kubisch
	II 18500				
	III 22000				
$CsRb_{0,5}Ti_{1,5}F_6$	I 13500	9100	18050	0.50	kubisch
	II 18600				
	III 22600				
$Cs(NH_4)_{0,5}Ti_{1,5}F_6$	I 13500	9000	18000	0.50	ortho-rhombisch
	II 19000				
	III 22500				

Tab. 1. 15 Bandenlagen und Ligandenfeldparameter der Verbindungen $CsM^{I}_{0,5}Ti^{III}_{1,5}F_6$

In Abbildung 1. 6 sind die gemessenen LF-Spektren der Ti(III)-Verbindungen dargestellt. Auffällig sit das breite Maximum bei ca. 22000 cm^{-1}, das hier ähnlich wie bei den $ATiF_4$ Verbindungen gefunden wird. Diesem Maximum ist hier eine z. T. sehr schwach ausgeprägte Schulter bei ca. 18000 cm^{-1} vorgelagert.

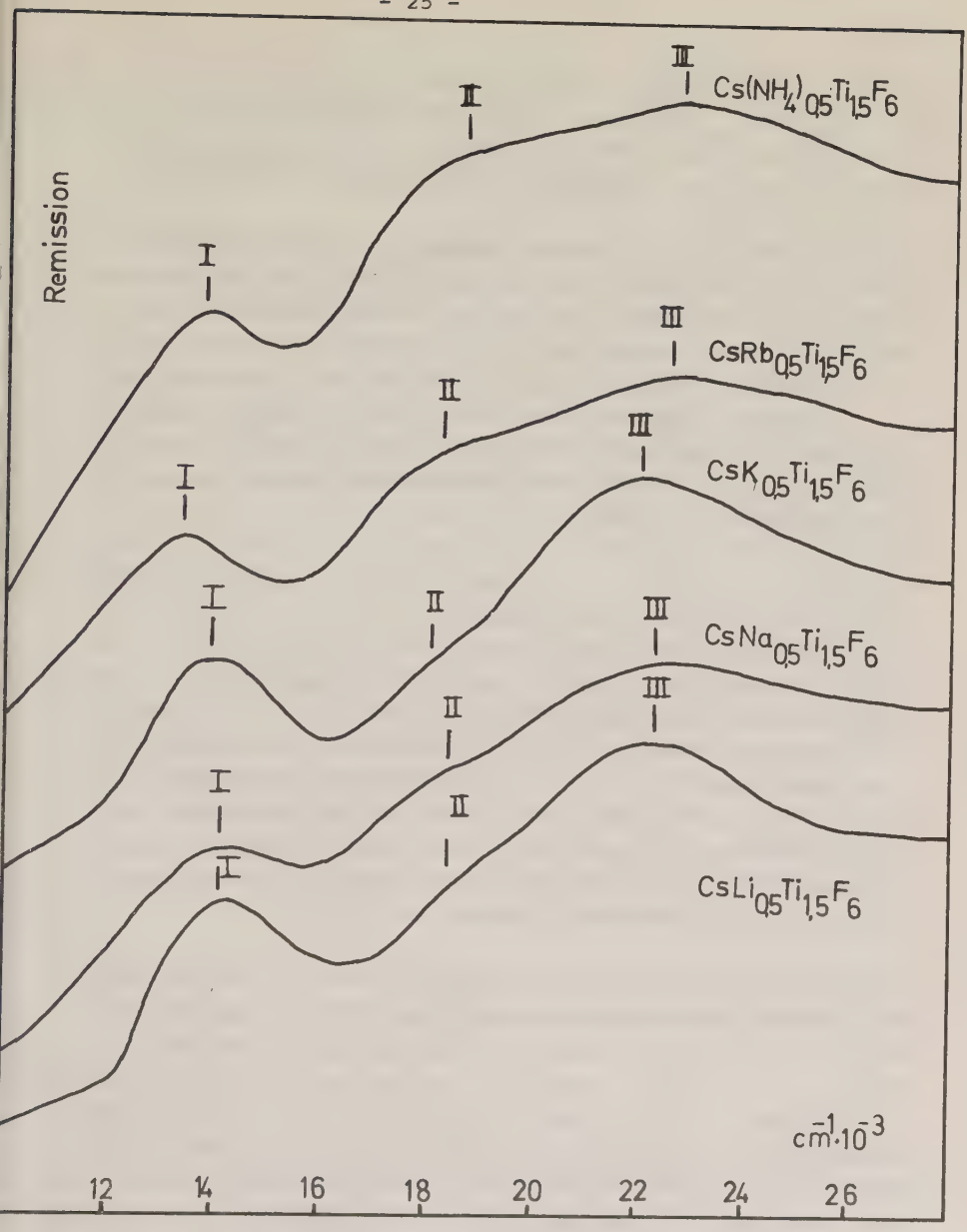


Abb. 1. 6 Ligandenfeld-Spektren der Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$

Bande I in Tabelle 1. 15 wurde bei der Auswertung dem Uebergang $^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$ zugeordnet, Bande III dem Uebergang $^2B_{2g} \rightarrow {}^2A_{2g}$. In der Schulter bei 18000 cm^{-1} deutet sich dann möglicherweise eine zusätzliche Verzerrung in den Strukturen an.

Auf der Basis dieser Zuordnung ergibt sich im Vergleich mit den Werten aus Tabelle 1. 14 daß die Aufspaltung 4 δ_2 und damit die Verzerrung der $[TiF_6]$-Polyeder in den Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$ noch stärker ist, als in $CsTiF_4$. Das legt den Schluß nahe auf starke tetragonale Verzerrung. Dieser Befund wird durch die Ergebnisse der IR-Untersuchung gestützt, wo die Spektren im Bereich der Ti-F-Valenzschwingungen starke Aufspaltungen der im kubischen Fall entarteten asymmetrischen Valenzschwingung F_{1u} beobachten lassen.

Mit wachsendem Radius von M^I nimmt der Wert von 4 δ_2 zu. Diese Beobachtung ließe sich damit erklären, daß ausgehend von der ursprünglich tetraedrischen Kationen-Baugruppe $[M_xM_{2-x}]_2$, wie sie in der kubischen $RbNiCrF_6$-Struktur vorliegt, die tetraedrische Anordnung umso stärker deformiert wird, je größer das M^I-Kation wird. Für x = 0.5 der vorliegenden Verbindungen bedeutet dies Uebergang zu einer pyramidalen Gruppe $[M^IM^{III}_3]$, in der sich die Pyramidenspitze M^I zunehmend von der Basis der übrigen Kationen M^{III}_3 entfernt. Diese Deformation der gesamten Baugruppe wirkt sich auch auf die Einzelpolyeder $[TiF_6]$ aus, die über Ecken miteinander verknüpft sind.

Die Ligandenfeldstärke liegt mit ca. 18000 cm^{-1} um etwa 500 cm^{-1} höher als die der kubischen Elpasolithe und der $CsTiF_4$-Verbindung. Sie variiert innerhalb der Verbindungen vom Typ $CsM^{I}_{0,5}Ti_{1,5}F_6$ nur wenig, nimmt aber leicht mit größer werdendem Ion M^I ab von 18300 cm^{-1} bei Li bis 18000 cm^{-1} bei NH_4. In dem Verhältnis von 4 δ_2/10 Dq drückt sich aus, wie stark die Aufspaltung des angeregten Zustandes im Vergleich zur Ligandenfeldaufspaltung ist. Bei den Verbindungen $CsM^{I}_{0,5}Ti_{1,5}F_6$ findet man für 4 δ_2 Werte, die ca. 45 - 50 % von 10 Dq ausmachen. Im Vergleich mit den kubischen Elpasolithen, bei denen das Verhältnis 0.16 beträgt, liegen die Werte um den Faktor 3 höher.

Das Verhältnis von $4\delta_2$ / 10Dq kann näherungsweise als ein Maß für die Verzerrung der $[TiF_6]$-Oktaeder angesehen werden.

1. 5 IR-spektroskopische Untersuchungen

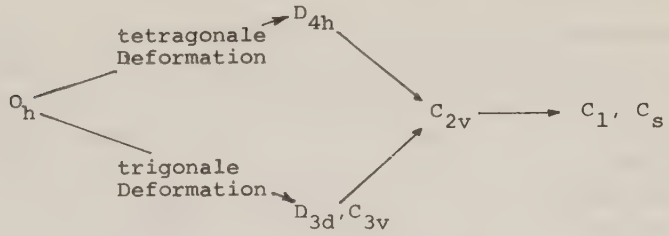
Die IR-Spektren der Verbindungen $CsM^{I}_{0,5}M^{III}_{1,5}F_6$ (M^{III} = Sc, Ti, Fe) wurden in Form von Nujol-Verreibungen in kapillarer Schicht zwischen CsJ- bzw. KBr-Platten im Bereich von 4000 - 250 cm^{-1} aufgenommen. Es stand ein Gerät der Firma Perkin Elmer (Typ 457) zur Verfügung. Die Interpretation der Spektren beschränkt sich auf den Bereich der M^{III}-F-Valenzschwingungen der Oktaederbaugruppe $[M^{III}F_6]^{3-}$. Die exakte Zuordnung aller beobachteten Banden würde eine Faktorgruppenanalyse voraussetzen. Auch ohne diese lassen sich aus dem Vergleich der IR-Spektren mit denen von Referenzsubstanzen, deren Struktur bekannt ist, wertvolle Schlüsse ziehen.

Für eine ideal oktaedrische Baugruppe $[MF_6]$ mit der Punktsymmetrie O_h am Uebergangsmetall werden zwei IR-aktive Schwingungen der Klasse F_{1u} erwartet, die antisymmetrische Valenzschwingung und die Deformationsschwingung (*65*). Die Valenzschwingung F_{1u} wird in Perovskiten und Kryolithen je nach Uebergangsmetall-Ion M^{III} zwischen 450 cm^{-1} und 600 cm^{-1} gefunden (*2*). Bei den Elpasolithen findet man z.B. im K_2NaCoF_6 die ν_{as} bei 510 cm^{-1} und die δ-MF_6 bei 310 cm^{-1} (*95*), im K_2NaTiF_6 wird die ν_{as} bei 515 cm^{-1} und die δ-MF_6 bei 294 cm^{-1} gefunden (*151, 51*).

In einer Reihe von Untersuchungen an Oxidfluoriden ordnen die Autoren die symmetrischen und antisymmetrischen MF-Valenzschwingungen ebenfalls im Bereich zwischen 430 cm^{-1} und 600 cm^{-1} ein (*35, 109, 110*).

Treten in einer Gitterverbindung komplexe Gruppen auf, so kann man die Schwingungsspektren näherungsweise aus den Erwartungen für die einzelnen Bauverbände ableiten. Dazu ist es notwendig, die für eine isoliert angenommene Baugruppe erwarteten Normalschwingungen nach der Punktgruppenanalyse abzuzählen. Spaltet eine im kubischen Fall (O_h) beobachtete F_{1u} - Bande auf, so

hat am $[MF_6]$-Koordinationspolyeder eine Symmetrieerniedrigung stattgefunden. Der Symmetrieabbau kann dann vereinfacht nach folgendem Schema ablaufen (67):



Im Falle der tetragonalen Stauchung der Oktaeder ändert sich die Punktgruppe zunächst nach D_{4h}, eine Aenderung der Winkel in der Ebene senkrecht zur C_4-Achse führt zu C_{2v}, eine Aenderung der MF-Abstände zu C_1, C_s. Für eine trigonale Stauchung entlang der C_3-Achse kann der Symmetrieabbau über D_{3d}, C_{3v} ebenfalls nach C_{2v} und C_1, C_s führen. In Tabelle 1. 16 werden von den möglichen sechs Valenzschwingungen die in jeder Punktgruppe jeweils beobachtbaren IR-aktiven Schwingungen angegeben.

Punktgruppe	Zahl der Banden	Klasse	Zuordnung
O_h	1	F_{1u}	ν_{as}
D_{3d}	2	A_{2u}, E_u	ν_{as}
D_{4h}	2	A_{2u}, E_u	ν_{as}
C_{3v}	4	2 A_1, 2 E	ν_s , ν_{as}
C_{2v}	6	2 A_1, 2 B_2, 2 B_1	ν_s , ν_{as}

Tab. 1. 16 Erwartete IR-aktive Valenzschwingungen der Baugruppe $[MF_6]$ bei wechselnder Punktsymmetrie.

Bei der Analyse der IR-Spektren sollte aus der Zahl der beobachteten Banden eine Entscheidung über die Symmetrie der $[MF_6]$ Baugruppe möglich sein.

1. 5. 1 IR-Spektren von Vergleichsverbindungen

Abbildung 1. 7 zeigt am Beispiel von $CsZnFeF_6$, $CsTiF_4$ und TiF_3 die Veränderungen im Bereich der Valenzschwingungen mit zunehmender Verzerrung der $[MF_6]$-Polyeder. In Tabelle 1. 17 werden die Bandenlagen und Zuordnungen angegeben. Abbildung 1.8 zeigt die Strukturen der Vergleichsverbindungen.

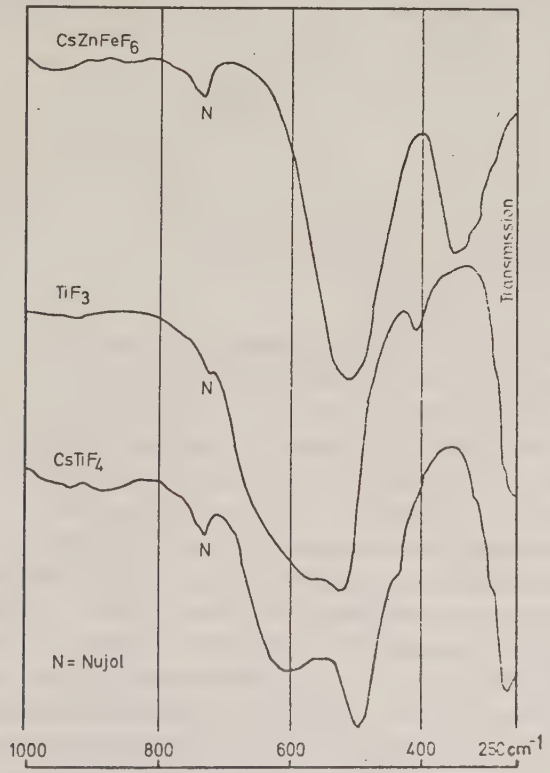


Abb. 1. 7 IR - Spektren von $CsZnFeF_6$, TiF_3, $CsTiF_4$ im Valenz- und Deformationsschwingungsbereich

$CsZnFeF_6$ kristallisiert im $RbNiCrF_6$-Typ (Fd3m). In ihm sind die

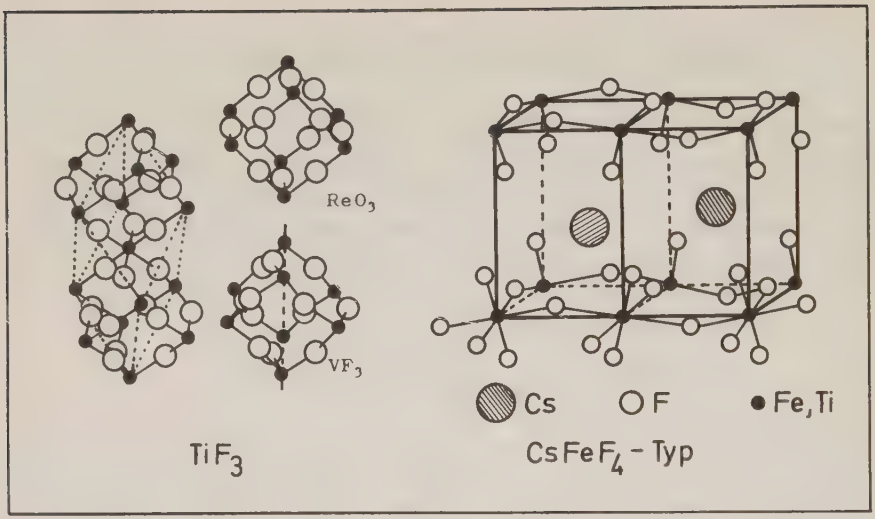


Abb. 1. 8 Strukturen und Verknüpfungsprizipien von TiF_3 und $CsTiF_4$ ($CsFeF_4$-Typ)

$[MF_6]$-Oktaeder über gemeinsame Ecken zu einer dreidimensionalen Raumnetzstruktur verknüpft, es treten nur verbrückende Fluoratome auf, die einen Brückenwinkel M - F- M von ca. 140° bilden. Die MF_6-Oktaeder haben O_h-Symmetrie oder nur sehr geringe Abweichungen davon. Die Struktur wird in Abbildung 3.2 gezeigt(16).

TiF_3 kristallisiert rhomboedrisch im VF_3-Typ (73). Im Vergleich mit dem ReO_3-Typ sind die Anionen etwas von den Kantenmitten der unimolekularen Pseudozelle weggedreht. Die Ti-F-Abstände sind mit 1.97 Å alle gleich, allerdings werden zwei geringfügig unterschiedliche F - F-Abstände gefunden (F-F = 2.78 Å, F-F = 2.79 Å) (138) woraus sich eine schwache Stauchung entlang der C_3-Achse des TiF_6-Oktaeders mit D_{3d}-Punktsymmetrie ergibt.

$CsTiF_4$ ist isostrukturell mit β-$CsFeF_4$ (150) und leitet sich von der $TlAlF_4$-Struktur ab (154,155). Die Verdoppelung der tetragonalen a - Achse gegenüber der einfachen Zelle in $TlAlF_4$ kommt durch eine Kippung der TiF_6-Oktaeder in der (001)-Ebene zustande, in der die Oktaederverknüpfung über gewinkelte Ti - F - Ti-Brükken erfolgt. Aufgrund der Gittersymmetrie kann man für die TiF_6-Polyeder die Punktgruppe D_{4h} annehmen. Man findet in dieser

Struktur sowohl terminale (2 in trans) als auch verbrückende F-Atome.

Vergleicht man die IR-Spektren der vorstehend beschriebenen Verbindungen miteinander, fällt die Aufspaltung der F_{1u}-Schwingungen mit abnehmender Symmetrie der Punktgruppen auf ($O_h \rightarrow D_{3d}$ bzw. $O_h \rightarrow D_{4h}$). Erwartungsgemäß beobachtet man im Bereich der Valenzschwingungen sowohl beim TiF_3 (D_{3d}) als auch beim $CsTiF_4$ (D_{4h}) zwei starke Banden, die im Deformationsschwingungsbereich ihre Entsprechung finden (Tab. 1. 17). Beim TiF_3 beträgt die Aufspaltung der F_{1u}-Bande der asymmetrischen Valenzschwingungen 55 cm^{-1}, die der Deformationsschwingungen 150 cm^{-1}. Beim $CsTiF_4$ entspricht die energiereichere Lage der ν_{as} MF_2 = 600 cm^{-1} der stärkeren Bindung der beiden terminalen Fluoratome, während δ_{as} MF_4 = 495 cm^{-1} den schwächer gebundenen verbrückenden Liganden zuzuordnen ist. Die im Vergleich zu TiF_3 größere Aufspaltung von 105 cm^{-1} im Valenzschwingungsbereich wiederholt sich abgeschwächt bei den Deformationsschwingungen mit 170 cm^{-1}.

1. 5. 2 IR-Spektren der Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}M^{III}_{1.5}F_6$

1. 5. 2. 1 $CsM^{I}_{0.5}Fe^{III}_{1.5}F_6$

Vollständige Strukturbestimmungen an diesen Verbindungen stehen bislang aus. Als gesichert kann gelten, daß $CsLi_{0.5}Fe_{1.5}F_6$ im kubischen $RbNiCrF_6$-Typ kristallisiert, mit einer statistischen Verteilung von Li und Fe auf die Oktaederplätze und einer Punktsymmetrie O_h am Fe(III)-Ion (27). Für $CsNa_{0.5}Fe_{1.5}F_6$ (orthorhombisch) und $CsK_{0.5}Fe_{1.5}F_6$ (hexagonal) wird eine Ordnung der Fe-Atome in Schichten diskutiert. (28) In solchen Strukturen, die dann anschaulicher als $Cs_{2/3}M^{I}_{1/3}[FeF_2F_{4/2}]$ zu formulieren wären, sind dann zwei terminale und vier verbrückende F-Atome zu unterscheiden. Bei der kubischen Li-Verbindung ist dies nicht der Fall, weil diese Aufteilung nur im statistischen Mittel erfüllt ist. Da aber auch das Li-Ion als Brückenpartner viel weniger als die größeren Alkaliionen zu vernachlässigen ist, kommt in erster Näherung allen Liganden Brückenfunktion zu, wie das für $CsZnFeF_6$ gilt . In Abbildung 1.9 sind die IR-Spek-

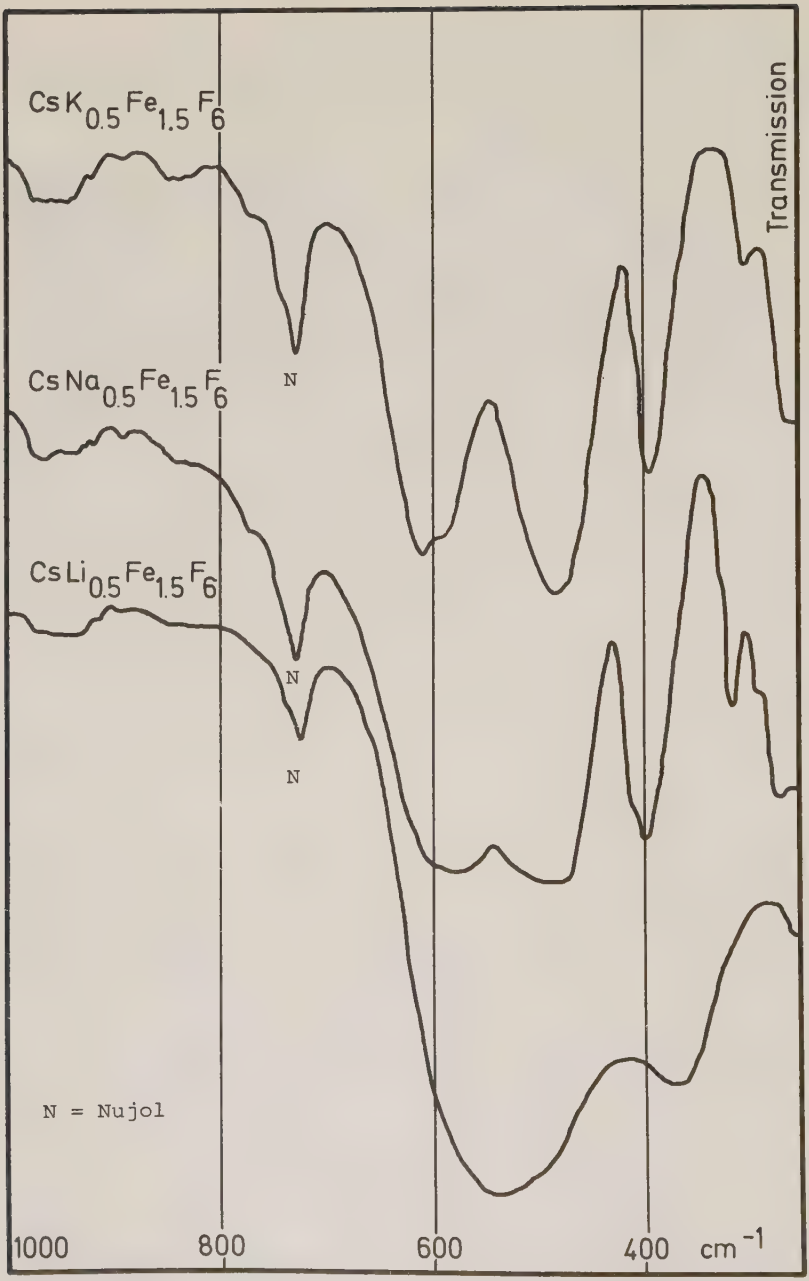


Abb. 1. 9 IR-Spektren der Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Fe^{III}_{1.5}F_6$
(Valenz- und Deformationsschwingungsbereich,
Nujol-Verreibungen)

tren von $CsM^{I}_{0,5}Fe_{1,5}F_6$ wiedergegeben, Tabelle 1. 18 enthält die Absorptionsmaxima mit den Zuordnungen. Wichtiges Kennzeichen dieser Spektren ist die Aufspaltung der asymmetrischen FeF_6-Valenzschwingung beim Uebergang von M^I = Li zu Na und K.

$CsLi_{0.5}Fe_{1.5}F_6$ [cm^{-1}]	$CsNa_{0.5}Fe_{1.5}F_6$ [cm^{-1}]	$CsK_{0.5}Fe_{1.5}F_6$ [cm^{-1}]	Zuordnung
	575	600(585 Sch)	ν_{as} FeF_2
525 (F_{1u})			ν_{as} FeF_6
	490	480	ν_{as} FeF_4
	395	390	δ FeF_2
370 (F_{1u})			δ FeF_6
	310	300	δ FeF_4
	265	260	

Tab. 1. 18 Bandenlagen und Zuordnungen der beobachteten IR-Banden im Bereich der Valenz- und Deformationsschwingungen bei $CsM^{I}_{0.5}Fe_{1.5}F_6$

Das IR-Spektrum von $CsLi_{0.5}Fe_{1.5}F_6$ entspricht mit einer starken, allerdings breiten Bande (unter der sich die oben erwähnte Statistik verbergen mag) bei 525 cm^{-1}, die der ν_{as}-FeF_6-Valenzschwingung zugeordnet wird und einer FeF_6- Deformationsschwingungsbande bei 370 cm^{-1}, dem Erwartungsspektrum für die Punktsymmetrie O_h am Fe-Atom, wie es auch bei $CsZnFeF_6$ gefunden wird(vgl. Abb.1.7).

In den Na- und K-Verbindungen wird eine Aufspaltung in der Fe-F-Valenzschwingungsregion beobachtet. Die kurzwellig verschobene Bande (Na: 575 cm^{-1}, K: 600 cm^{-1}) läßt sich der antisymmetrischen Valenzschwingung von terminalen F-Atomen zuordnen, die zweite starke, etwas langwellig verschobene Bande (Na: 490 cm^{-1}, K: 480 cm^{-1}) der antisymmetrischen Fe-F-Valenzschwingung der verbrückenden F-Atome.

Zur Erklärung der weiteren Banden soll zunächst die Punktsymmetrie am Fe-Atom diskutiert werden. Da im Bereich der Va-

lenzschwingungen mehr als zwei Banden beobachtet werden, käme als Punktsymmetrie C_{3v} mit 4 bzw. C_{2v} mit 6 erwarteten IR-aktiven Schwingungen infrage, ebenso allerdings C_s und C_1. In der K-Verbindung findet man bei der kurzwelligen ν_{as} Fe-F-Schwingung eine Schulter bei 585 cm^{-1}, die Deformationsschwingung bei 390 cm^{-1} zeigt bei 405 cm^{-1} und bei 360 cm^{-1} ebenfalls schwache Schultern, so daß man von 6 Banden im Bereich der Fe-F-Valenzschwingungen ausgehen kann, wenn man annimmt, daß unter der starken Bande bei 480 cm^{-1} eine weitere Bande liegt. Das entspräche einer Punktsymmetrie von höchstens C_{2v}. Im Bereich der Deformationsschwingungen müßte eine solche Aufspaltung ihre Entsprechung haben. Tatsächlich beobachtet man auch hier eine Zunahme der Bandenzahl im bis 250 cm^{-1} gemessenen Bereich. Die Schultern bei 360 cm^{-1} und bei 380 cm^{-1} in der Bande bei 390 cm^{-1} könnten in Fe-F-Deformationsschwingungen von terminalen F-Atomen ihren Ursprung haben. Weitere Deformationsschwingungen werden bei 300 cm^{-1} und 260 cm^{-1} beobachtet.

Geht man danach von der Punktsymmetrie C_{2v} für das Fe-Atom in $CsK_{0.5}Fe_{1.5}F_6$ aus, dann sind 6 Valenzschwingungen zu erwarten. Die Bande bei 390 cm^{-1}, die in Tab.1. 18 nur als Deformationsschwingung angesprochen wird, sowie ihre schwache Schulter könnte in Koinzidenz mit einer Fe-F-Valenzschwingung stehen.

Betrachtet man die Na-Verbindung, so findet man ein ganz ähnliches Bild. Im Gegensatz zur K-Verbindung ist nur die Bande bei 575 cm^{-1} weniger deutlich aufgelöst. Dafür tritt die Strukturierung im Bereich der Deformationsschwingungen stärker hervor. Auch für diese Verbindung wird darum C_{2v} - Punktsymmetrie am Fe-Atom angenommen. Die Verzerrung der Oktaeder dürfte allerdings geringer sein als in der K-Verbindung, weil die Aufspaltung mit 85 cm^{-1} zwischen terminalen und verbrückenden Valenzschwingungen kleiner ist als dort mit 120 cm^{-1}.

Für die ν_{as}Fe-F-Schwingung der endständigen F-Atome wird mit wachsendem Ionenradius von M^I eine kurzwellige Verschiebung

beobachtet (Na: 575 cm^{-1}, K: 600 cm^{-1}), was mit einer geringen Abnahme der terminalen Fe-F-Abstände korrelieren würde. Die Lage der ν_{as}-Fe-F-Schwingungen der verbrückenden F-Atome sinkt entsprechend etwas ab von 490 cm^{-1} bei der Na-Verbindung auf 480 cm^{-1} bei der K-Verbindung. Das entspräche einer geringen Bindungsverlängerung in den Brücken.

1. 5. 2. 2 $CsM^{I}_{0.5}Ti_{1.5}F_6$

Abbildung 1. 10 zeigt die IR-Spektren von $CsM^{I}_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$. In Tabelle 1.19 sind die Absorptionsmaxima und die Zuordnungen angegeben.

Verbindung	ν_{as} M-F terminal [cm^{-1}]	ν_{as} M-F Brücke [cm^{-1}]	δM-F terminal [cm^{-1}]	δM-F Brücke [cm^{-1}]
$CsLi_{0.5}Ti_{1.5}F_6$ (monoklin)	585	500	445	290
$CsNa_{0.5}Ti_{1.5}F_6$ (monoklin)	590	495	445	290
$CsK_{0.5}Ti_{1.5}F_6$ (kubisch)	595 640 Sch	500	440	290 260
$CsRb_{0.5}Ti_{1.5}F_6$ (kubisch)	615	500	440	290 260
$Cs(NH_4)_{0.5}Ti_{1.5}F_6$ (orthorh.)	640	490	440	290 265

Sch = Schulter

Tab. 1. 19 Lage und Zuordnung der beobachteten IR-Schwingungen der Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Ti_{1.5}F_6$ im Valenz- und Deformationsschwingungsbereich

Von diesen Verbindungen liegen bisher keine Einkristalldaten vor, so daß keine genauen Aussagen zur Struktur gemacht werden können. Nach den Röntgenpulverdiffraktogrammen handelt es sich bei ihnen um dem $RbNiCrF_6$-Typ verwandte Verbindungen. Zumindest für die nichtkubischen von ihnen ist eine Ordnung der Ti-Ato-

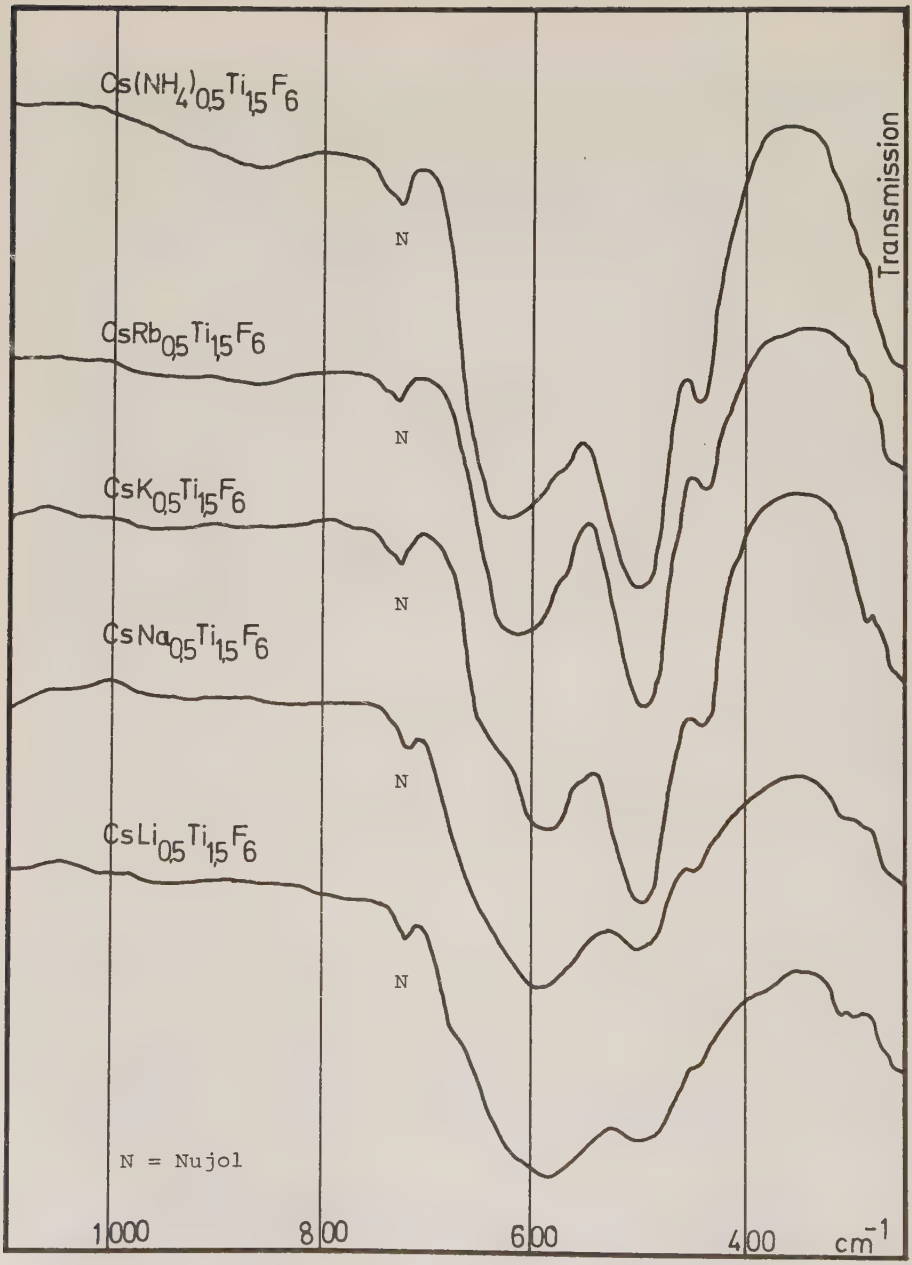


Abb. 1. 10 IR-Spektren der Verbindungen $CsM^{I}_{0,5}Ti^{III}_{1,5}F_6$ (Valenz- und Deformationsschwingungsbereich, Nujol-Verreibung)

me in Schichten zu dikutieren, ähnlich wie sie bei den analogen Al- bzw. Fe(III)-Verbindungen bekannt ist bzw. vermutet wird (27,28). Da die LF-Spektren eine 2-Banden-Struktur haben, kann es sich bei der Deformation der TiF_6-Oktaeder nur um eine tetragonale Stauchung im Sinne von $O_h \rightarrow D_{4h} \rightarrow (C_{2v})$ handeln und nicht um eine trigonale Stauchung entlang der dreizähligen Achse. In diesem Fall wäre nur ein Uebergang im LF-Spektrum beobachtbar.

Die Interpretation der IR-Spektren lehnt sich an die Diskussion der analogen Fe-Verbindungen an. In erster Näherung ähneln sich die Spektren der fünf Verbindungen stark und zeigen eine enge Verwandtschaft mit dem IR-Spektrum des $CsTiF_4$, für das eine D_{4h} Punktsymmetrie am Ti-Atom diskutiert wurde. Geht man auch für die hier vorliegenden Verbindungen von einer D_{4h} - Punktsymmetrie am Ti-Atom aus, so wären die kurzwelligen Banden zwischen 585 cm^{-1} (Li) und 640 cm^{-1} (NH_4) einer asymmetrischen Ti-F-Valenzschwingung endständiger F-Atome zuzuordnen. Die starke, fast ortsfeste Bande um 500 cm^{-1} entspräche einer ν_{as}-Ti-F-Schwingung der Brücken-F-Atome. Die Banden bei 440 cm^{-1} und 260, 290 cm^{-1} würden dann als Deformationsschwingungen δ-Ti-F(terminal) und δ-Ti-F(verbrückend) anzusprechen sein.

Es fällt auf, daß mit abnehmendem Radius von M^I eine zunehmende Strukturierung der Banden zu beobachten ist, die sich in einer Schulterbildung an der ν_{as}-Ti-F-Schwingung der terminalen F-Atome und an einer stärkeren Aufspaltung im Bereich der Deformationsschwingungen zeigt. Diese Beobachtung ist mit einem weiteren Symmetrieabbau von $D_{4h} \rightarrow C_{2v}$ zu erklären, der in der kristallografischen Symmetrieerniedrigung kubisch → monoklin mit geringer werdendem Alkaliionenradius Rb,K → Li eine Parallele findet. Allerdings scheint die weitere Verzerrung der TiF_6-Oktaeder in diesem Sinne nicht so drastisch zu sein, wie im Vergleich dazu bei den Fe-Verbindungen. Andererseits scheint die tetragonale Verzerrung mit zunehmendem Alkaliionenradius wie bei den Fe-Verbindungen zuzunehmen. Dies äußert sich in einer Vergrößerung der Aufspaltung zwischen ν_{as} (end-

ständig) und ν_{as}(verbrückend), d.h. die terminalen Bindungen werden fester, wenn r (M^I) wächst. Die LF-Spektren bestätigen diesen Trend. Auch die Aehnlichkeit der IR-Spektren läßt auf eine strukturelle Verwandtschaft der fünf behandelten Verbindungen schließen, die andererseits schon aus den röntgenografischen Befunden abgeleitet wurde.

1. 5. 2. 3 $CsM^I_{0.5}Sc_{1.5}F_6$

Abbildung 1. 11 zeigt die IR-Spektren der Verbindungen $CsM^I_{0.5}Sc_{1.5}F_6$ mit M^I = Li, Na, K. In Tabelle 1. 20 werden die Absorptionsmaxima und die Zuordnungen der Banden wiedergegeben.

$CsLi_{0.5}Sc_{1.5}F_6$ [cm^{-1}]	$CsNa_{0.5}Sc_{1.5}F_6$ [cm^{-1}]	$CsK_{0.5}Sc_{1.5}F_6$ [cm^{-1}]	Zuordnung
525 (600 Sch)		575	ν_{as} ScF_2(terminal)
	530 (F_{1u})		ν_{as} ScF_6
485		500	ν_{as} ScF_4(verbrück.)
430		405	δ - ScF_2
	415 (F_{1u})		δ - ScF_6
325			
250		250	δ - ScF_2

Sch = Schulter

Tab. 1. 20 Lage und Zuordnung der beobachteten IR-Schwingungen von $CsM^I_{0.5}Sc_{1.5}F_6$

Das IR-Spektrum des $CsNa_{0.5}Sc_{1.5}F_6$ entspricht dem Erwartungsspektrum für O_h-Symmetrie am Sc-Atom. Zusammen mit den Ergebnissen der Röntgenpulvermessung legt dieser Befund den Schluß nahe, daß die Verbindung isostrukturell mit dem $RbNiCrF_6$-Typ ist. Die leichte Verschiebung der ν_{as}- ScF_6-Valenzschwingung (530 cm^{-1}) und der δ-ScF_6-Deformationsschwingung (415 cm^{-1}) zu höheren Wellenzahlen im Vergleich mit $CsLi_{0.5}Fe_{1.5}F_6$ dürfte in der geringeren Masse des Sc-Atoms gegenüber dem Fe-Atom

begründet sein.Noch mehr wie beim $CsLi_{0.5}Fe_{1.5}F_6$ sind die beiden IR-Banden allerdings bei $CsNa_{0.5}Sc_{1.5}F_6$ verbreitert, was wohl mit dem Uebergang Li → Na und dem statistischen Charakter der Verteilung dieser Ionen mit Fe bzw. Sc auf die Oktaederplätze zusammenhängt. Bei $CsK_{0.5}Sc_{1.5}F_6$ handelt es sich nach den Röntgendaten um einen tetragonalen Mischkristall von $CsScF_4$, in dem 1/3 der Cs-Plätze statistisch durch K-Atome ersetzt sind. Dieser Befund wird durch die Identität der IR-Spektren von $CsScF_4$ und $CsK_{0.5}Sc_{1.5}F_6$ gestützt. Die Bandenzahl im Bereich der Valenzschwingungen entspricht der Punktsymmetrie D_{4h} am Sc-Atom. Die Bande bei 575 cm^{-1} wird wieder der asymmetrischen ScF_2-Valenzschwingung (terminal), die bei 500 cm^{-1} der $\nu_{as}ScF_4$-Schwingung(verbrückend) zugeordnet. Die Banden bei 405 cm^{-1} und ca. 250 cm^{-1} sind dann als Deformationsschwingungen δ_{ScF_2} (terminal) bzw. δ_{ScF_4}(verbrückend) anzusprechen.

In Tabelle 1. 21 sind die Aufspaltungen der asymmetrischen Valenz- und Deformationsschwingungen von $CsScF_4$ und $CsTiF_4$, die im gleichen Strukturtyp kristallisieren einander gegenübergestellt.

Verbindung	$\Delta(\nu_{as})$ [cm^{-1}]	$\Delta(\delta)$ [cm^{-1}]
$CsTiF_4$	105	170
$CsScF_4$ u. $CsK_{0.5}Sc_{1.5}F_6$	75	155

Tab. 1. 21 Aufspaltung der asymmetrischen Valenz- und Deformationsschwingungen von $CsTiF_4$ und $CsScF_4$

Die größeren Δ-Werte beim $CsTiF_4$ im Vergleich mit denen des $CsScF_4$ könnten ein Hinweis auf die Wirkung des Jahn-Teller-Effektes bei der Ti(III)-Verbindung sein, der zusätzlich zu der vom Gitter bereits vorgegebenen tetragonalen Stauchung wirksam wird.

Für $CsLi_{0.5}Sc_{1.5}F_6$ wurde eine kubische, dem $RbNiCrF_6$-Typ ver-

wandte Indizierung des Röntgenpulverdiffraktogramms gefunden. Allerdings weist die Verbreiterung der Reflexe auf eine, wenn auch geringfügige, Symmetrieerniedrigung hin. Da einige nicht indizierbare Reflexe zudem eine Verunreinigung der Substanz anzeigen (ca. 5 %), kommt der Interpretation des IR-Spektrums nur begrenzter Wert zu. Die Zahl von vier beobachteten Banden im Valenzschwingungsbereich wurde mit einer Symmetrieerniedrigung in Richtung C_{3v} im Einklang stehen. Jedenfalls scheint die kubische Symmetrie am Sc-Atom verloren zu sein. Damit wäre auch ein Abweichen vom $RbNiCrF_6$-Typ verbunden, so daß die aus der Linienverbreiterung im Röntgenpulverdiffraktogramm ableitbaren Hinweise auf Symmetrieerniedrigung im IR-Spektrum ihre Entsprechung finden.

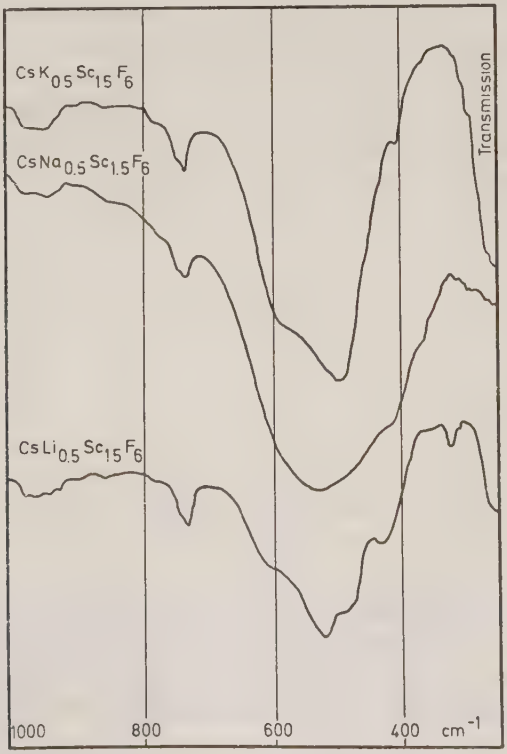


Abb. 1. 11 IR-Spektren der Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Sc_{1.5}F_6$ im Valenz- und Deformationsschwingungsbereich

1. 6 Zur Struktur von Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}M^{III}_{1.5}F_6$

Courbion et. al (26,27,28) fanden, daß sich die M^{II} - Ionen, die statistisch die Hälfte der Punktlage 16c im $RbNiCrF_6$-Typ, Raumgruppe Fd3m, besetzen, durch ein- und dreiwertige Kationen substituieren lassen:

$$M^{II} = 0.5\ M^{I} + 0.5\ M^{III}$$

Da die andere Hälfte der Punktlage 16c schon durch M^{III} - Ionen besetzt ist, ergibt sich nun insgesamt die Verteilung $0.5\ M^{I} + 1.5\ M^{III}$ auf diese Lage. So erhält man Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $CsM^{I}_{0.5}M^{III}_{1.5}F_6$, von denen zwar einige kubisch in der ursprünglichen Raumgruppe Fd3m kristallisieren, andere aber auch in niedriger symmetrischen Varianten (27,28,29) Eine Zusammenstellung findet sich in Tabelle 1. 22.

Verbindung	Gitterkonst. [Å]	Verbindung	Gitterkonst. [Å]
$RbLi_{0.5}Cr_{1.5}F_6$	a = 10.12	$CsLi_{0.5}Al_{1.5}F_6$	a_h = 6.97
$RbLi_{0.5}Fe_{1.5}F_6$	a = 10.18		c_h =17.56
$RbLi_{0.5}\ V_{1.5}F_6$	a = 10.21		a_r = 7.10
			α =58.8°
$CsLi_{0.5}Cr_{1.5}F_6$	a = 10.23	$CsNa_{0.5}Al_{1.5}F_6$	a_h = 7.02
$CsLi_{0.5}Co_{1.5}F_6$	a = 10.23		c_h =18.24
$CsLi_{0.5}Fe_{1.5}F_6$	a = 10.34		a_r = 7.31
$CsLi_{0.5}\ V_{1.5}F_6$	a = 10.34		α =57.43°
$CsLi_{0.5}Sc_{1.5}F_6$	a = 10.54	$Cs\ K_{0.5}Al_{1.5}F_6$	a_h = 7.07
			c_h =18.77
$CsNa_{0.5}Sc_{1.5}F_6$	a = 10.74		a_r = 7.47
			α =56.48°
$Cs\ K_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	a = 10.74	$CsRb_{0.5}Al_{1.5}F_6$	a_h =14.15
			c_h =19.08
$CsRb_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	a = 10.80	$CsLi_{0.5}Ga_{1.5}F_6$	a_h = 7.23
			c_h =17.63
			a_r = 7.21
			α =60.24°

Verbindung	Gitterkonst. [Å]	Verbindung	Gitterkonst. [Å]
$CsNa_{0.5}Fe_{1.5}F_6$	a = 14.79	$CsLi_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	a = 14.66
	b = 14.84		b = 14.79
	c = 10.42		c = 10.40
$CsNa_{0.5}V_{1.5}F_6$	a = 14.81		β = 93.32°
	b = 14.87	$CsNa_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	a = 14.74
	c = 10.43		b = 15.16
$Cs\ K_{0.5}Fe_{1.5}F_6$	a = 14.95		c = 10.61
	c = 18.66		β = 91.08°
		$Cs(NH_4)_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	a = 15.28
			b = 15.35
			c = 10.87

Tab. 1. 22 Zusammenstellung der bisher präparierten Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}M^{III}_{1.5}F_6$

Am Beispiel der Verbindungen mit M^{III} = Al untersuchte Courbion (27,28), ob mit der Erniedrigung der Symmetrie auch ein Uebergang von der statistischen Verteilung der M^{I} und M^{III} Ionen auf die genannte Position 16c zu einer geordneten Verteilung dieser Kationen verbunden ist, die in einer niedriger symmetrischen Raumgruppe unterschiedliche Lagen einnehmen könnten. Dies ist gleichbedeutend mit der Frage, ob die Ordnung gewissermaßen als Ursache der Symmetrieerniedrigung anzusehen wäre. Die kubische Zelle läßt sich durch Einwirken einer Transformationsmatrix M_1 für die Koordinaten bzw. M_2 für die Achsen und die Millerschen Indizes in die rhomboedrische Zelle transformieren.

$$M_1 = \begin{vmatrix} \bar{1} & 1 & 1 \\ 1 & \bar{1} & 1 \\ 1 & 1 & \bar{1} \end{vmatrix} \qquad M_2 = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix}$$

Die Raumgruppe Fd3m kann dabei entweder in die Raumgruppe $R\bar{3}m$ oder $R\bar{3}$ übergehen. Aus den röntgenografischen Befunden an $CsM^{I}_{0.5}Al_{1.5}F_6$ (M^{I} = Li, Na, K) wurde die Raumgruppe $R\bar{3}$ m bestätigt.

Raumgruppe Fd3m Position	Symmetrie	Raumgruppe R$\bar{3}$m Position	Symmetrie
8b	$\bar{4}$3m	2c	3m
		1a	$\bar{3}$m
16c	$\bar{3}$m		
		3d	2/m
48f	mm	6h	m

Tab. 1. 23

Aus Tabelle 1. 23 läßt sich entnehmen, daß die Position 16c in Fd3m in der RAumgruppe R$\bar{3}$m in die zwei Positionen 1a und 3d aufspaltet. Die großen Alkaliionen (meist Cs) besetzen in der rhomboedrischen Zelle entlang der [111]-Achse die Position 2c. Unter Besetzung der Positionen 1a und 3d wird eine Ordnung der Kationen möglich, wobei die Alkaliionen (Li,Na,K) die Position 3d einnehmen. Strukturverfeinerungen und dabei erhaltene niedrige R-Werte bestätigen diese Annahme. Diese Befunde legen den Schluß nahe, daß Abweichungen von der kubischen Symmetrie Fd3m auch in anderen Fällen als dem der Al(III)-Verbindungen mit einer Ordnung der M^{I} und M^{III} - Kationen verbunden sein könnten.

Ebenfalls untersucht wurden von Courbion die Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Fe_{1.5}F_6$ (M^{I} = Li, Na, K). Die Li-Verbindung ist isostrukturell mit $CsLi_{0.5}Cr_{1.5}F_6$, für das Einkristallmessungen (27) die Raumgruppe Fd3m ergaben. Die K-Verbindung ist isostrukturell mit dem hexagonalen $CsRb_{0.5}Al_{1.5}F_6$, dessen Aufbau aber noch nicht im Einzelnen bekannt ist. Die Na-Verbindung wird mit der entsprechenden V(III)-Verbindung isostrukturell gefunden, von der zwar Einkristalluntersuchungen, aber noch keine vollständige Strukturbestimmung vorliegen. Sowohl die orthorhombischen Raumgruppen Cmm2 und C222, als auch die monoklinen C2/m, Cm und C2 stehen im Einklang mit den kristallografischen Befunden für $CsNa_{0.5}V_{1.5}F_6$, das sich orthorhombisch vollständig indizieren läßt. Die Autoren schlagen ein Modell in der monoklinen Raum-

gruppe C2/m vor, mit einer Ordnung der Kationen Na^+ und V^{3+} in Schichten senkrecht zur c-Achse.

1. 6. 1 Diskussion der Strukturbefunde

Die hier aus wässriger Lösung gefällten Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$ mit M^I = Li, Na, K, Rb, NH_4 konnten nur als Pulverpräparate erhalten werden. Ihre Röntgendiagramme lassen in der Indizierung und Intensitätsverteilung der beobachteten Reflexe eine relativ enge Verwandtschaft mit dem $RbNiCrF_6$-Typ erkennen, aus dem sich ihre Stöchiometrie durch den Ersatz der zwei- und dreiwertigen Kationen auf der Lage 16c durch ein- und dreiwertige Kationen im Verhältnis 1 : 3 herleiten läßt. Im Falle der Li- und Na-Verbindungen wird eine Aufspaltung der Reflexe des kubischen (c) $RbNiCrF_6$-Typs beobachtet, die monoklin (m) indizierbar ist. Die Gitterkonstanten bleiben über den Zusammenhang $a_m \cong a_c \cdot \sqrt{2}$, $b_m \cong a_c \cdot \sqrt{2}$, $c_m \cong c_a$, sowie nur einer geringen Abweichung des Winkels β von 90° eng mit dem kubischen Fall verknüpft. Analoges gilt mit β = 90° für die orthorhombisch indizierte Verbindung $Cs(NH_4)_{0.5}Ti_{1.5}F_6$, die somit ebenfalls verdoppeltes Zellvolumen (z = 16) gegenüber dem kubischen Typ (z = 8) aufweist. Dieser selbst tritt in den K- und Rb-Verbindungen auf, deren Reflexe sich kubisch indizieren lassen, wobei die Intensitiäten und Auslöschungen dem $RbNiCrF_6$-Typ entsprechen.

Wie Courbion am Beispiel der Al-Verbindungen zeigen konnte, kann die Symmetrieerniedrigung mit einer Ordnung der M^I und M^{III}-Ionen in Schichten verbunden sein. Hinweise auf das Vorliegen von Schichtstrukturen in den Ti(III)-Verbindungen liefern die IR-Spektren, in denen sowohl antisymmetrische Ti-F-Valenzschwingungen beobachtet werden, die endständigen F-Atomen, als auch solche, die verbrückenden F - Atomen zugeordnet werden können. Mit wachsendem Radius von M^I wird die Aehnlichkeit der IR-Spektren mit dem IR-Spektrum des $CsTiF_4$, das in einer Schichtstruktur kristallisiert, immer größer. Diese Aehnlichkeit kann auch in der Schreibweise der Formel als $Cs_{2/3}M^{I}_{1/3}TiF_4$ zum Ausdruck gebracht werden. Die aus den LF-Spektren zu ent-

nehmende große Aufspaltung $4\,\delta_2$ des angeregten Zustandes (ca. 8000 - 9000 cm^{-1}) spricht für eine starke tetragonale Deformation der TiF_6-Oktaeder und kann ebenfalls als ein Hinweis auf eine Schichtstruktur gelten. Da die K- und Rb-Verbindungen in ihren IR-Spektren deutlich den übrigen drei Verbindungen und nicht dem des kubischen $RbNiCrF_6$-Typs entsprechen, scheinen sie trotz kubisch indizierbarer Röntgendiffraktogramme in der lokalen Symmetrie mehr den niedriger symmetrischen Verbindungen zu gleichen. Endgültige Aussagen zur Struktur der Ti(III)-Verbindungen bleiben Einkristall-Strukturuntersuchungen vorbehalten.

Wie Tabelle 1. 22 und der obigen Diskussion entnommen werden kann, ist der Ersatz von M^{II} durch M^{I} und M^{III} nicht notwendig mit einer röntgenografisch erfaßbaren Symmetrieerniedrigung verbunden. So kristallisieren z.B. $CsLi_{0.5}Fe_{1.5}F_6$ und $CsNa_{0.5}Sc_{1.5}F_6$ kubisch wie der $RbNiCrF_6$-Typ, während z. B. $CsNa_{0.5}Fe_{1.5}F_6$ und $CsLi_{0.5}Al_{1.5}F_6$ niedriger symmetrische Ordnungsvarianten dieses Strukturtyps bilden. Von anderen Verbindungsklassen her sind bei den Fluoriden Zusammenhänge zwischen dem Radienverhältnis der Ionen und der resultierenden Struktur bekannt. So lassen sich z.B. im Falle der Perovskite AMF_3 mithilfe des Toleranzfaktors $t = (r_{F^-} + r_{A^+})/[\sqrt{2}(r_{M^{2+}} + r_{F^-})]$ Existenzbereiche für bestimmte Strukturvarianten einteilen. (156)Aehnliches gilt für die Elpasolithe $A_2M^IM^{III}F_6$ (10).

Es liegt nahe, auch bei den vorliegenden Verbindungen eine Ursache für die Symmetrieerniedrigung im Wechsel des Radienverhältnisses der beteiligten Ionenradien zu suchen. Allerdings sind die geometrischen Verhältnisse komplizierter als in den Perovskiten und Elpasolithen, so daß sich ein einfacher Ausdruck für einen adäquaten 'Toleranzfaktor' nicht ohne weiteres ableiten läßt. Daher soll in den Reihen $CsM^I_{0.5}M^{III}_{1.5}F_6$ nur betrachtet werden, welche Aenderungen sich ergeben, wenn entweder M^I oder M^{III} bei ansonsten konstanter Zusammensetzung variiert wird. Z.B. sollte für festgehaltenes Li bei variablem M^{III} eine beobachtete strukturelle Aenderung in Bezug auf den $RbNiCrF_6$-Grundtyp auf dem veränderten

Radienverhältnis $r_{M'} / r_{Li}$ beruhen. Man kann sich leicht vorstellen, daß die tetraedrische Kationengruppe $[M^{I}M_3^{III}]$, wie sie im modifizierten Pyrochlortyp vorliegt und in der die Kationen über gewinkelte Fluorbrücken verknüpft sind, mit wachsender Radiendifferenz von M^{I} und M^{III} immer stärker deformiert wird, bis sie schließlich in eine andere Struktur ausweicht. In Tabelle 1. 24 sind die Radienverhältnisse der Ionen M^{III}/M^{I}, wie sie sich aus den Werten von Shannon und Prewit (125,126) errechnen, für die bisher präparierten Verbindungen angegeben. Die Werte für die kubischen Verbindungen wurden in Rahmen gesetzt.

M^{I} \ M^{III}	Sc^{3+} 0.74$_5$	Ti^{3+} 0.67	V^{3+} 0.64	Cr^{3+} 0.61$_5$	Fe^{3+} 0.64$_5$	Co^{3+} 0.61	Al^{3+} 0.53	Ga^{3+} 0.62
Li^{+}(0.74)	0.98$_6$	0.90$_5$	0.86$_4$	0.83$_1$	0.87$_1$	0.82$_4$	0.71$_6$	0.83$_7$
Na^{+}(1.02)	0.71$_5$	0.65$_6$	0.62$_7$		0.63$_2$		0.51$_9$	
K^{+}(1.38)	0.52$_8$	0.48$_5$			0.46$_7$		0.38$_4$	
Rb^{+}(1.49)		0.44$_9$					0.35$_5$	
NH_4^{+}(1.51)		0.44$_3$						

Tab. 1. 24 Ionenradienverhältnisse M^{III}/M^{I} in den Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}M^{III}_{1.5}F_6$, die Radien der Ionen sind mitangegeben.

Die kubischen Vertreter werden vorwiegend bei den Li-Verbindungen und im Bereich von $r_{M}III/r_{M}I$=0.71$_5$bis 0.87$_1$ gefunden. Eine Ausnahme bildet dort die Ga-Verbindung, die von Courbion (27) hexagonal (rhomboedrisch) beschrieben wird. Daß bei einem Radienverhältnis zwischen 0.60 und 0.70 eine Grenze liegt, deutet sich auch in der Tatsache an, daß von $CsLi_{0.5}Al_{1.5}F_6$ aus Lösung eine kubische Phase gefällt wird, die sich beim Tempern irreversibel in die hexagonale Form umwandelt (62). Gleiches gilt für $CsNa_{0.5}Fe_{1.5}F_6$, das aus Lösung ebenfalls kubisch erhalten wird und erst beim Tempern in die orthorhombische Phase übergeht (53).

Das in dieser Arbeit durch Tempern hergestellte $CsNa_{0.5}Sc_{1.5}F_6$ ist im Gegensatz zu $CsLi_{0.5}Al_{1.5}F_6$ kubisch. Da in beiden Ver-

bindungen praktisch dasselbe Radienverhältnis (0.71_5) vorliegt, wird hier deutlich, daß auch bei vergleichbaren Darstellungsbedingungen noch andere als nur geometrische Faktoren die resultierende Struktur bestimmen. Besonders gilt dies offenbar für die beiden kubischen Ti(III)-Verbindungen (M^I = Rb, K), die mit einem Radienverhältnis kleiner 0.5 weit entfernt liegen vom 'eigentlich kubischen Gebiet', das der reingeometrischen Erwartung nach in der Nähe von 1 am stabilsten sein sollte. Insofern fallen auch die Li-Verbindungen des Sc und Ti in schwer verständlicher Weise aus der Reihe.

1. 7 Magnetische Untersuchungen

1. 7. 1 Ti(III)-Ionen im Oktaederfeld (93)

Für ein kubisches Kristallfeld erwartet man für die Temperaturabhängigkeit des d^1 - Ions Ti^{3+} für μ_{eff} den Zusammenhang

$$\bar{\mu}^2_{eff} = \frac{[8 + (3x-8)\exp(-3x/2)]}{x[2 + \exp(-3x/2)]}$$

mit $x = \lambda/kT$.

In Abbildungl. 12 wird dieser Zusammenhang dargestellt. Für den Spin-Bahn-Kopplungs-Parameter wurde der Wert $\lambda = 155\ cm^{-1}$ für das freie Ion eingesetzt.

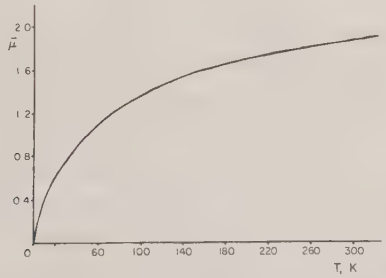


Abb. 1. 12 Temperaturabhängigkeit von μ_{eff} von d^1-Ionen im Oktaederfeld

Bei Raumtemperatur liefert die o. a. Beziehung ein magnetisches Moment μ_{eff} = 1.88 B.M. Dieses Moment fällt mit abnehmender Temperatur zunehmend ab und geht für T → 0 ebenfalls gegen 0. Der Verlauf der Kurve drückt den mit abnehmender Temperatur ($kT \gtrsim T$) zunehmenden Einfluß von entgegengerichteten Bahnbeiträgen aus, was zu einem starken Abweichen vom spin-only Wert $\mu_{s.o.}$ = 1.73 B.M. führt.

Für die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität χ_{mol} ergibt sich für Ti(III) im kubischen Kristallfeld wegen

$$\mu^2_{eff} = \frac{3\,kT}{N\beta^2}\ \chi_{mol}$$ aus der obigen Beziehung (93)

$$\chi_{mol} = \frac{N\beta^2}{3kT} \cdot \frac{[8+(3x-8)\exp(-3x/2)]}{x[2+\exp(-3x/2)]}$$

mit $x = \lambda/kT$, β = Bohr'sches Magneton, k = Boltzmann Konst.

In Abbildung 1. 13 wird dieser Zusammenhang in Form der reziproken Molsuszeptibilität als Funktion von der Temperatur dargestellt (λ = 155 cm^{-1}).

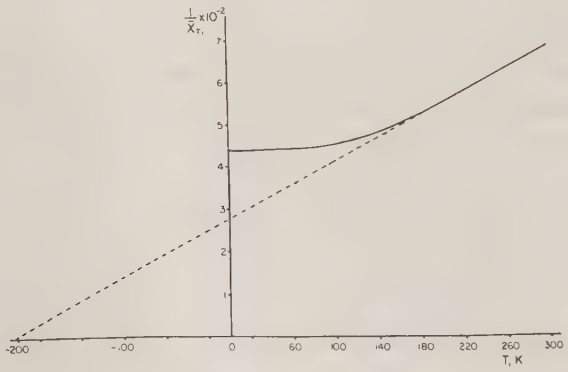


Abb. 1.13 Reziproke Molsuszeptibilität als Funktion der Temperatur für d^1-Systeme im kubischen Oktaederfeld

Aus Abbildung 1. 13 läßt sich entnehmen, daß die Suszeptibilität unter 100° K für d^1-Systeme im kubischen Oktaederfeld nahezu temperaturunabhängig wird. Erst oberhalb 200° K ist der Temperaturverlauf annähernd linear, wie es vom Curie-Weiss-Gesetz $\mu_{CW} = 2.828\sqrt{\chi \cdot (T-\Theta)}$ gefordert wird. Interessant ist, daß für $T > 200°$ K dieses Gesetz mit $\Theta = -200°K$ erfüllt wird. Dieses Ergebnis muß beachtet werden, da große negative Werte von Θ häufig als Hinweis auf antiferromagnetische Wechselwirkungen gewertet werden, die jedoch im vorliegenden wechselwirkungsfreien System noch ausgeschlossen werden.

1. 7. 2 Ti(III)-Ionen in Feldern mit axialer Komponente

Um Anhaltspunkte über eventuell wirksame interatomare magnetische Wechselwirkungen zu gewinnen und die verschiedenen Verbindungen in dieser Hinsicht vergleichen zu können wurden die nach dem Curie-Weiss-Gesetz berechneten magnetischen Momente μ_{eff} gemäß

$$\mu_{red} = \mu_{eff}/\mu_o$$

reduziert, d.h. auf die Momente μ_o einer wechselwirkungsfreien Ti(III)-Verbindung bezogen. Die reduzierten Momente μ_{red} können dann direkt mit den entsprechend erhaltenen Werten anderer Verbindungen verglichen werden. Damit ist ein Maß und ein Vergleich für die Wechselwirkungsintensität verschiedener Ionen gegeben.

Die Schwierigkeit besteht darin, eine geeignete Bezugsverbindung zu finden, die zwei Voraussetzungen erfüllen muß:

1. Sie soll keine magnetischen Wechselwirkungen zwischen Ti(III)-Zentren zeigen.
2. Die Ti(III)-Ionen sollen sich in einem den zu vergleichenden Verbindungen annähernd gleichen Ligandenfeld befinden.

Die zweite Forderung soll im Folgenden näher erläutert werden. Bei d^1-konfigurierten Kationen muß entsprechend dem Theorem von Jahn und Teller ein einfach bahnentarteter Term Grundzustand

sein, so daß entweder ein $^2B_{2g}$- (tetragonale Stauchung) oder ein $^2A_{1g}$ - Term (trigonale Stauchung) den Grundterm bildet (vgl. Abb. 1. 5). Eine quantitative Behandlung der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität und damit auch das magnetischen Momentes μ_{eff} muß im Falle einer nicht mehr kubischen Symmetrie neben dem Spin-Bahn-Kopplungsparameter auch noch die axiale Verzerrungskomponente Δ_a berücksichtigen. Entsprechende Rechnungen wurden von Figgis (43) am Ti(III) für eine tetragonale Feldkomponente durchgeführt und tabellarisch angegeben. Abbildung 1. 14 zeigt den Verlauf von μ_{eff} als Funktion von kT/λ' wie er sich aus den Ergebnissen von Figgis ergibt. Dabei gilt $v = \Delta_a/\lambda'$. Für $v = 0$ ($\Delta_a = 0$) findet man den bereits für das kubische Kristallfeld angegebenen Verlauf.

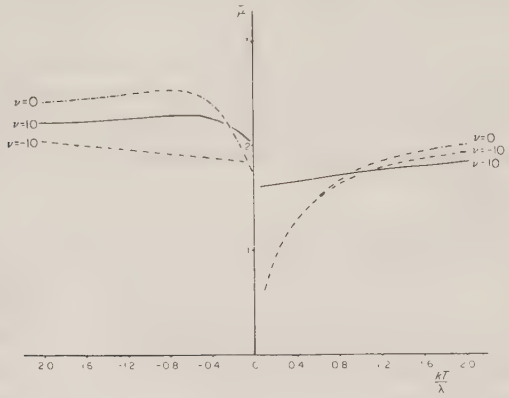


Abb. 1. 14 Diagramme von μ_{eff} als Funktion von kT/λ für einen $^2T_2$ - Term mit verschiedenen Werten für v, k = 1

Mit dem Faktor k wird die Kovalenz der Bindung Metall-Ligand berücksichtigt. Für v = 10, d. h. starke Verzerrung und große Werte von Δ_a ergibt sich nur noch eine geringe Verminderung von μ_{eff} mit abnehmender Temperatur, der Wert bleibt in der Nähe des spin only Wertes. Für stark verzerrte Oktaeder spielt demnach der Bahnbeitrag zum magnetischen Moment nur noch eine

geringe Rolle.

Aus den im Vorhergehenden genannten Gründen hängt die Größe von μ_{eff} neben der Temperatur und dem Spin-Bahn-Kopplungsparameter also auch entscheidend von der Größe der axialen Verzerrungskomponente Δ_a ab. Nur wenn es gelingt, diese Einflüsse zu berücksichtigen, kann aus dem Vergleich der magnetischen Momente unterschiedlicher Verbindungen auch auf eventuell wirksame magnetische Wechselwirkungen geschlossen werden.

Eine Aussage über die Größe der axialen Komponente ist für wechselwirkungsfreie Verbindungen durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität und deren Auswertung nach dem von Figgis (43) angegebenen Verfahren möglich. Für Verbindungen mit magnetischen Wechselwirkungen läßt sich dieses Verfahren jedoch nicht anwenden. Daher ist man darauf angewiesen, von zusätzlichen Beobachtungen an magnetisch 'normalen' Verbindungen auch auf die 'anormalen' zurückzuschließen.

Bei wechselwirkungsfreien Verbindungen ist empirisch festzustellen, daß ein qualitativer Zusammenhang zwischen der axialen Komponente (durch magnetische Messungen ermittelt) und der Aufspaltung des angeregten Zustandes $4\delta_2$ besteht. In Tabelle 1. 25 werden dazu einige Beispiele angeführt.

Verbindung	Lit.	axiale Kompon. Δ_a [cm^{-1}]	$4\delta_2$ [cm^{-1}]	$\Delta/4\delta_2$	λ'_{red} [cm^{-1}]	$\mu_{eff,RT}$ [B.M.]
K_2LiTiF_6	(151)	360	3100	0.12	90	1.87
K_2NaTiF_6	(151)	305	2800	0.11	111	1.81
TiF_3	(151)	540	3300	0.16	135	1.77
$(NH_4)_3TiF_6$	(122)	910	4200	0.22	152	1.78

Tab. 1. 25 Zusammenhang zwischen Aufspaltung der Grundzustandes (Δ_a) und des angeregten Zustandes ($4\delta_2$) am Beispiel einiger Ti(III)-Verbindungen

Die Werte zeigen, daß mit zunehmender Aufspaltung des angeregten Zustandes ($4\delta_2$) eine noch stärker wachsende Aufspaltung des Grundzustandes (Δ_a) einhergeht. Dementsprechend wächst der Quotient $\Delta_a/4\delta_2$ von 0.12 (1 : 8) bei den kubischen Elpasolithen auf 0.22 (1 : 4) bei $(NH_4)_3TiF_6$. In dieser Verbindung, in der die TiF_6-Oktaeder stärker verzerrt sind ist der angeregte Zustand also etwa 4 mal stärker als der Grundzustand aufgespalten, im Elpasolith dagegen 8 mal. Den Daten in Tabelle 1. 25 ist weiter zu entnehmen, daß die Spin-Bahn-Kopplungskonstante (λ') etwa parallel sowohl zu Δ_a als auch zu den Quotienten $\Delta_a/4\delta_2$ zunimmt und sich dem Wert für das freie Ion ($\lambda = 155\ cm^{-1}$) nähert. In entgegengesetzter Richtung verringert sich das magnetische Moment etwas mit zunehmender Verzerrung .

Um bei der Auswahl einer geeigneten wechselwirkungsfreien Bezugsverbindung die angeführten Kriterien zu erfüllen, wurde nun eine Substanz gesucht, deren $4\delta_2$-Wert ungefähr Werten der untersuchten Verbindungen entspricht. Von den bekannten Substanzen kommt das $(NH_4)_3TiF_6$ diesen ANforderungen am nächsten. Allerdings muß kritisch bemerkt werden, daß es sich keinesfalls um eine ideale Bezugsverbindung handelt, weil die Werte von $4\delta_2$ der Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$ immer noch um den Faktor 2 größer sind. Diese Einschränkung ist bei der Interpretation der μ_{red}-Werte zu beachten.

Der Temperaturverlauf der reziproken Suszeptibilität des als Bezugsverbindung gewählten $(NH_4)_3TiF_6$ kann durch drei Geraden, die dem Curie-Weiss-Gesetz gehorchen angenähert werden. In Tabelle 1. 26 sind die entsprechenden Parameter für die gewählten Temperaturbereiche angegeben.

Temperaturbereich [°K]	μ_{CW} [B.M.]	Θ [°K]
0 - 30	1.48	0
30 - 100	1.86	-11
100 - 300	1.86	-36

Tab. 1. 26 Parameter der Näherungsgeraden für $(NH_4)_3TiF_6$

1. 7. 3 Magnetisches Verhalten der Ti(III)-Verbindungen

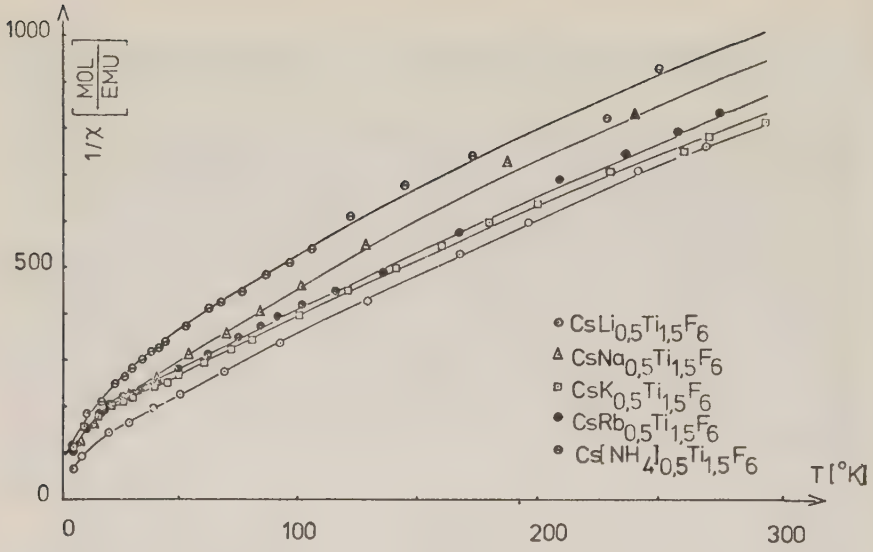
Abbildung 1. 15 gibt den Temperaturverlauf der reziproken Molsuszeptibilitäten für die Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$ wieder. In ihrem Krümmungsverlauf unterscheiden sich die Kurven erwartungsgemäß nur wenig. Allerdings findet man eine Abstufung in ihrer Lage. Die $1/\chi$ -Werte des $CsLi_{0.5}Ti_{1.5}F_6$ liegen um etwa 20% niedriger als die des $Cs(NH_4)_{0.5}Ti_{1.5}F_6$. Die Werte für die Na-, K-, Rb-Verbindungen liegen zwischen diesen beiden Kurven. Zwischen 30 K und 50 K zeigen die Kurven der Li-, Na-, K- und Rb-Verbindungen einen schwach angedeuteten Wendepunkt.

Oberhalb 80 K nähern sich die Kurven zunehmend einem linearen Verlauf, der sich durch ein Curie-Weiss-Gesetz beschreiben läßt. Die Auswertung des Temperaturbereichs zwischen 80 und 300 K liefert die in Tabelle 1. 27 angegebenen Werte.

Verbindung	Struktur	μ_{CW} [B.M.]	Θ [K]	$\mu_{eff,240\ K}$ [B.M.]
$CsLi_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	monoklin	1.79	-43	1.66
$CsNa_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	monoklin	1.71	-66	1.53
$Cs\ K_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	kubisch	1.90	-82	1.63
$CsRb_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	kubisch	1.83	-72	1.50
$Cs(NH_4)_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	ortho-rhombisch	1.76	-104	1.46

Tabelle 1. 27 Magnetische Daten der Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$

Abbildung 1. 16 zeigt den Temperaturverlauf der reduzierten magnetischen Momente für die Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$. Als Bezugsverbindung ($\mu_o$) diente $(NH_4)_3TiF_6$. Daß alle Kurven unterhalb der Geraden $\mu_{red} = 1$ liegen bedeutet geringeren Magnetismus als das Bezugsmoment. Die ERniedrigung ist bei der Li-Verbindung am geringsten und - in der schon bekannten Abstufung - bei der NH_4 - Verbindung am größten. Sie ist außerdem temperaturabhängig. Während im Bereich von 100 bis 300 K



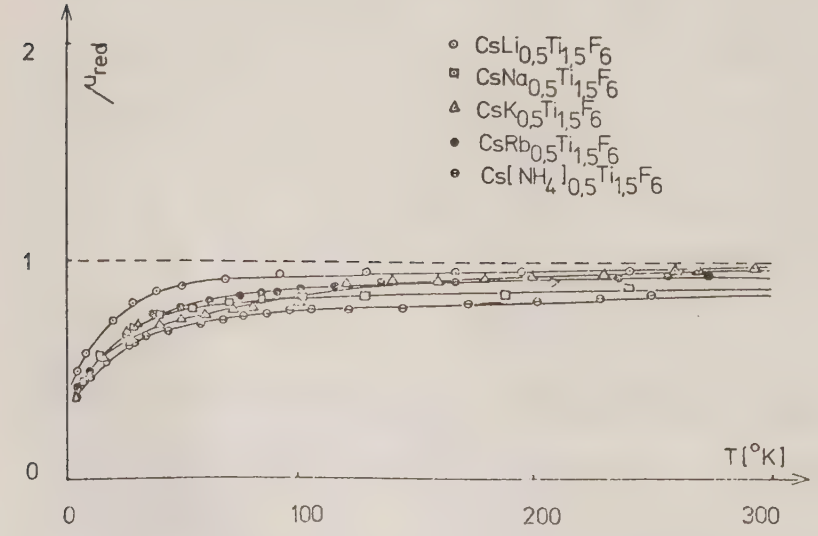


Abb. 1. 15 Reziproke Molsuszeptibilität als Funktion der Temperatur bei den Verbindungen $CsM^{I}_{0,5}Ti_{1,5}F_6$

Abb. 1. 16 Reduzierte magnetische Momente als Funktion der Temperatur

die Kurven noch näherungsweise gerade und parallel zu μ_{red} = 1 bei Werten von 75 - 95 % von μ_o verlaufen, zeigen sie unterhalb 100 K eine zunehmende Krümmung in Richtung Abszisse. Bei 4.5 K sind die effektiven magnetischen Momente dann auf ca. 40 - 50 % erniedrigt. Besonders dieser starke Abfall der μ_{red} - Werte bei tiefen Temperaturen läßt den Schluß auf antiferromagnetische Wechselwirkungen in den Substanzen zu. Betrachtet man nämlich den Kurvenverlauf von μ_{eff} als Funktion von T, wie er in Abbildung 1. 14 wiedergegeben ist, dann stellt man fest, daß mit zunehmender tetragonaler Oktaederverzerrung, d. h. für große Werte von $v = \Delta_a/\lambda'$ die Werte von μ_{eff} die geringste Temperaturabhängigkeit zeigen und wenigstens in der Nähe des spin only Wertes bleiben. Aus den großen Aufspaltungen des angeregten Zustandes $4\delta_2$ der untersuchten Verbindungen, die den LF-Spektren zu entnehmen sind, kann gefolgert werden, daß auch der Grundzustand relativ stark aufgespalten ist, was einer starken axialen Verzerrungskomponente der Verbindungen entspräche. Die hier im Gegensatz zur Vorhersage für stark verzerrte, aber wechselwirkungsfreie Verbindungen beobachtete starke Erniedrigung der Momente mit fallender Temperatur läßt daher auf antiferromagnetische Wechselwirkungen in den untersuchten Proben schließen. Im folgenden Abschnitt wird daher versucht, Aussagen über die Art und Größe der antiferromagnetischen Wechselwirkungen zu machen.

1. 7. 4 Quantitative Abschätzungen der antiferromagnetischen Wechselwirkungen in $CsM^{I}_{0,5}Ti^{III}_{1,5}F_6$

In der Regel sind antiferromagnetische Wechselwirkungen nicht nur an erniedrigten Momenten, sondern auch am Auftreten von Ordnungspunkten - Minima in den reziproken Suszeptibilitäten der Substanzen bei der sogenannten Neel-Temperatur - zu erkennen. Aus dem Fehlen eines Neel-Punktes im gemessenen Temperaturbereich kann im Wesentlichen nur geschlossen werden, daß keine magnetischen Fernordnungen in den untersuchten Verbindungen vorliegen. Die beobachteten Indizien für antiferromag-

netische Wechselwirkungen sind daher primär als Nahordnungseffekte zu interpretieren. Zur Beschreibung kann aus diesem Grund ein Ansatz (44,41,93) gewählt werden, der von magnetischen Nahordnungen ausgeht und die Verbindungen wie zwei-, drei- oder mehrkernige Molekülkomplexe behandelt, wie sie z.B. auch in den 2- und 3-kernigen Acetato-Komplexen von Cu^{2+}, Fe^{3+} oder Cr^{3+} vorliegen. Für diese Systeme werden die Spin-Spin-Wechselwirkungen quantitativ auf der Basis der Näherung von van Vleck (147) berechnet. Im folgenden Abschnitt wird dieser Ansatz kurz erläutert.

1. 7. 4. 1 Heisenberg-Dirac-van Vleck Modell

Spin-Spin-Wechselwirkungen können quantitativ mit der Näherung von van Vleck (147) behandelt werden. Dieser Ansatz beschränkt sich auf Systeme, bei denen in erster Näherung kein Bahnmoment mit dem Grundzustand der wechselwirkenden Atome verbunden ist. Diese Annahme kann näherungsweise bei den hier betrachteten Systemen als erfüllt gelten, denn die starke Aufspaltung des Grundzustandes, wie sie aus der großen Aufspaltung des angeregten Zustandes abgeleitet wird, führt zu einer weitgehenden Unterdrückung des Bahnmomentes.

In dieser Näherung ist der magnetische Austausch zwischen den nächsten Nachbarn isotrop und kann durch einen Spin-Hamilton Operator

$$H = -2\Sigma J_{ij} S_i S_j$$

dargestellt werden, in dem J_{ij} das Austauschintegral zwischen den wechselwirkenden Zentren i und j ist. Betrachtet man den Fall, in dem alle wechselwirkenden Zentren gleich sind, dann erzeugt die Wechselwirkung einen Satz von Spin-Zuständen für das System, von denen jeder durch eine neue Quantenzahl S' charakterisiert wird. S' kann folgende Werte annehmen

$$S' = nS,\ nS-1,\ nS-2 \ldots\ldots\ldots\ldots O \text{ oder } 1/2$$

je nachdem ob nS ganz- oder halbzahlig ist. Für den Fall völlig gleichartiger wechselwirkender Zentren gibt van Vleck die Energie für jeden Spin-Zustand mit

$$W(S') = \frac{z.J}{n-1} .[S'(S+1) - nS(S+1)]$$

an. Darin sind

z = Zahl der nächsten Nachbarn

n = Zahl der wechselwirkenden paramagnetischen Ionen

J = Austauschintegral zwischen benachbarten Paaren von paramagnetischen Ionen

Es ist möglich, daß ein Wert S' als Folge der Spin-Kombinationen an den verschiedenen Zentren einige Male auftritt. Die Anzahl von S', d. h. die Entartung, ergibt sich zu $\Omega(S')$

$$\Omega(S') = \omega(S') - \omega(S'+1)$$

In dieser Beziehung ist $\omega(S')$ der Koeffizient, der sich für jedes S, S-1 .....-S aus der Entwicklung des Ausdrucks

$$(x^{S} + x^{S-1} + ...x^{-S+1} + x^{-S})^{n}$$

ergibt.

In einem magnetischen Feld spaltet jeder S' - Zustand in 2S'+1 Komponenten auf, die eine Energiedifferenz von $g\beta H$ aufweisen. In antiferromagnetischen Systemen liegen die kleinsten Werte von S' am energietiefsten und man kann die van Vleck-Gleichung anwenden, weil die einzelnen Zustände, die thermisch besetzt sind, der Näherung genügen

$$W_i^{(1)}H \text{ und } W_i^{(2)}H^2 \ll T$$

Die Anwendung der van Vleck-Gleichung liefert die molare Suszeptibilität:

$$\chi_{mol} = \frac{N\beta^2 g^2}{3\ kT} \cdot \frac{\sum_{S'} S'(S'+1)(2S'+1)\Omega(S')\exp(-W(S')/kT)}{\sum_{S'} (2S'+1)\ (S')\exp(-W(S')/kT)}$$

Aus dieser Gleichung lassen sich die quantitativen Näherungen für die verschiedenen Anordnungen wechselwirkender Atome, z.B. zweikernige oder dreikernige Komplexe, durch Einsetzen der entsprechenden S' und (S') - Werte erhalten. Für einen zweikernigen Komplex eines d^1 - Ions (S = 1/2) lauten sie

$$\chi_{mol} = \frac{N\beta^2 \bar{g}^2}{3\ kT} \cdot \frac{[6\exp(2J/kT)]}{3\exp(2J/kT)+1}$$

Für einen linearen dreikernigen Komplex eines d^1 - Ions erhält man

$$\chi_{mol} = \frac{N\beta^2 \bar{g}^2}{3\ kT} \cdot \frac{3}{4} \cdot [\frac{10\exp(x) + \exp(-2x) + 1}{2\exp(x) + \exp(-2x) + 1}]$$

$x = J/kT$

In Abbildung 1. 17 sind die theoretischen Kurven für d^1-Systeme mit 2-, 3- und 4-kerniger Struktur dargestellt. Für J/k wurde der Wert -40 K und für g = 2.0 eingesetzt. Für eine gerade Zahl wechselwirkender Zentren (z.B. n = 2, 4) ist danach ein Neel-Punkt zu erwarten, dessen Lage sich nach der Größe von J/k richtet. Bei ungerader Zahl wechselwirkender Kerne bleibt ein Neel-Punkt aus. Die $1/\chi$ -Werte streben bei sehr tiefen Temperaturen gegen O. Außerdem tritt bei ungeradem n ein 'sanfter' Wendepunkt auf, der im Bereich tiefer Temperaturen zu finden ist und dessen Ausprägung von der Größe von J/k abhängt.

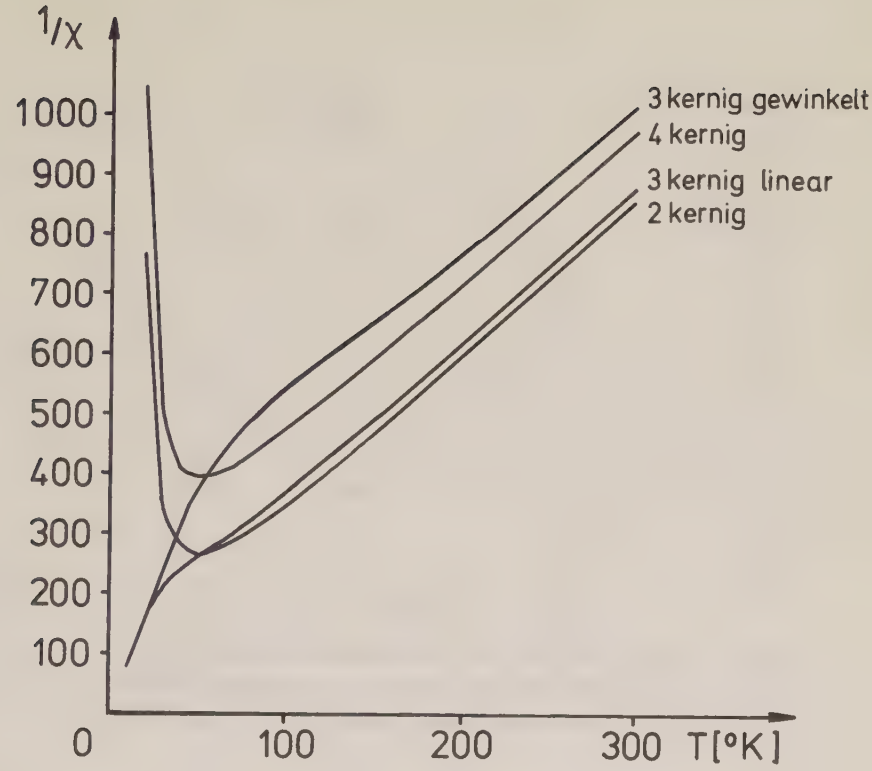


Abb. 1. 17 Theoretische Kurven für 2-, 3- und 4-kernige magnetische Wechselwirkungen in d^1-Systemen (J/k = -40K, g = 2.0)

1. 7. 4. 2 Vergleich experimenteller reziproker Molsuszeptibilitäten von $CsM^{I}_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$ mit nach dem Heisenberg-Dirac-van Vleck Modell berechneten Werten

Der Temperaturverlauf der experimentell erhaltenen reziproken Suszeptibilitäten der Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}M^{III}_{1.5}F_6$ zeigt eine gute Uebereinstimmung mit den für dreikernig-lineare Komplexe berechneten Kurven. Die entsprechenden Kurven werden in den Abbildungen 1. 18 bis 1. 20 dargestellt. In Tabelle sind die den berechneten Kurven unter optimaler $A_n$passung an die experimentellen Kurven zugrunde gelegten Parameter angegeben.

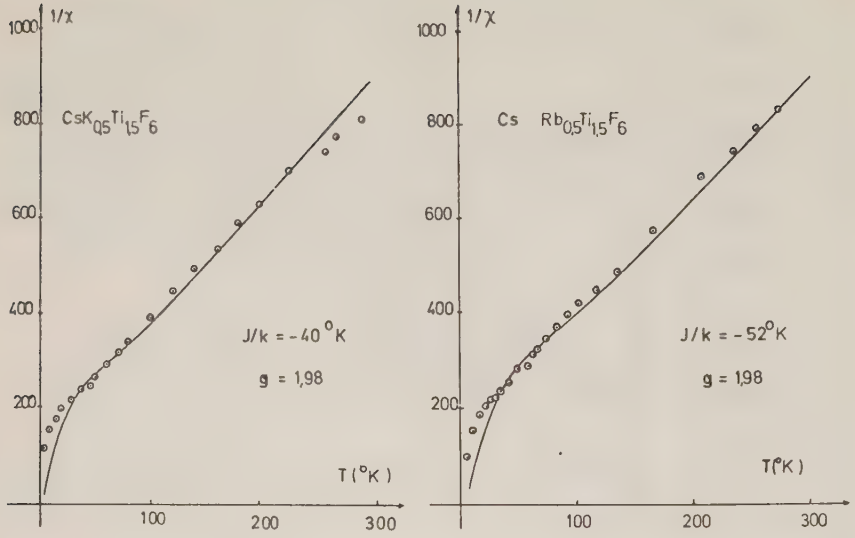
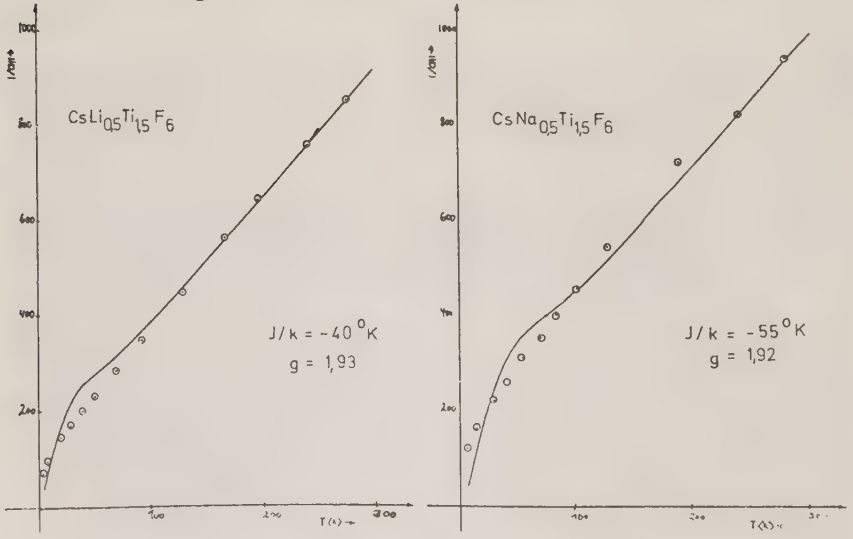


Abb. 1. 18 $1/\chi$ als Funktion der Temperatur der Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Ti_{1.5}F_6$ angepaßt mit einer berechneten Kurve für einen 3-kernig-linearen Komplex



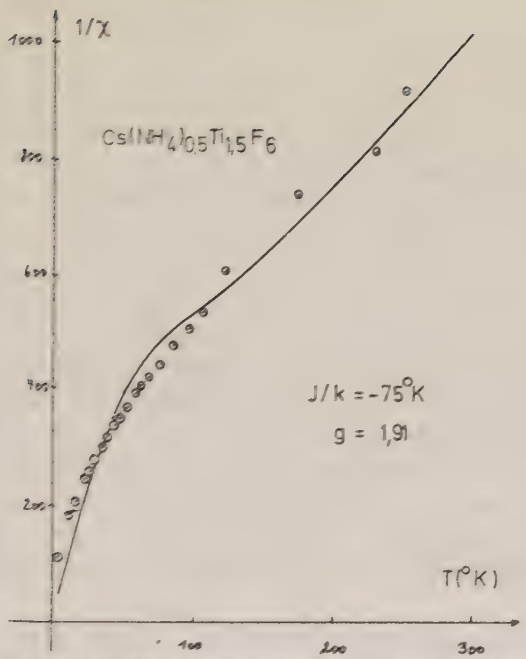


Abb. 1. 20 $1/\chi$ als Funktion von T der Verbindung $Cs(NH_4)_{0.5}Ti_{1.5}F_6$, angepaßt an die berechnete Kurve für einen 3-kernig-linearen Komplex

Verbindung	J/k [K]	g	Θ [K]
$CsLi_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	-40	1.93	-43
$CsNa_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	-55	1.92	-66
$CsK_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	-40	1.98	-82
$CsRb_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	-52	1.98	-72
$Cs(NH_4)_{0.5}Ti_{1.5}F_6$	-75	1.91	-104

Tab.1. 28

Im Temperaturbereich über 100 K ist die Uebereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten befriedigend. Unterhalb 100 K kommt es zu z.T. großen Abweichungen, die bei den einzelnen Proben unterschiedlich sind. Sie dürften ihre Ursache mit in der Vernachlässigung aller längerkettiger Wechsel-

wirkungen haben (n = 5, 7, ...). Am besten stimmen experimentelle und theoretische Kurven für die kubisch kristallisierenden Verbindungen (K,Rb) überein. Die Daten in Tabelle 1. 28 zeigen den Trend zu zunehmender Ausstauschwechselwirkung (J/k) mit wachsendem Radius von M(I).

Die relativ gute Uebereinstimmung der gemessenen Werte mit den für dreikernig-lineare Komplexe erwarteten Kurven scheint die Annahme von magnetischen Nahordnungen, bei denen nur die nächsten Nachbarn miteinander in Wechselwirkung treten, zu bestätigen. Bemerkenswert ist dabei, daß sich die Nahordnung - wenigstens in dem Rahmen, in dem die Näherung des vorgegebenen Modells paßt - nur auf eine ungerade Zahl von wechselwirkenden Zentren beschränkt und daß dabei Dreieckswechselwirkungen offenbar eine untergeordnete Rolle spielen.

1. 7. 4. 3 Vergleich experimenteller μ_{eff}-Werte von $CsM^{I}_{0.5}Fe^{III}_{1.5}F_6$ mit theoretisch ermittelten Werten

Earnshaw et. al. (40) haben für Cluster von n = 2 bis n = 10 wechselwirkender Atome die magnetischen Momente als Funktion von kT/J berechnet. Sie geben die Werte für die Spinsysteme S = 1/2 bis S = 5/2 in tabellarischer Form an. Ihr Ansatz entspricht dem vorstehend beschriebenen, der auf der Gleichung von van Vleck fußt. Die Autoren gehen von einer Kette magnetischer Zentren mit dem Spin S aus. Jedes Zentrum ist durch ein isotropes Austauschintegral J an seine beiden Nachbarn gekoppelt. Zwischen weiter entfernten Zentren findet keine Wechselwirkung statt, berücksichtigt wird nur der Austausch nächster Nachbarn. Die Ergebnisse von Earnshaw et. al. erlauben eine Abschätzung des Einflusses der Kettenlänge von wechselwirkenden Zentren auf das magnetische Gesamtmoment. Als Nachteil muß die geringe Empfindlichkeit von μ_{eff} im Vergleich zu $1/\chi$ auf die Variation von J angesehen werden. In Abbildung 1. 21 sind μ_{eff}-Kurven als Funktion von kT/J dargestellt, wie sie sich aus den Werten von Earnshaw et. al. ergeben. Da J im antiferromagnetischen

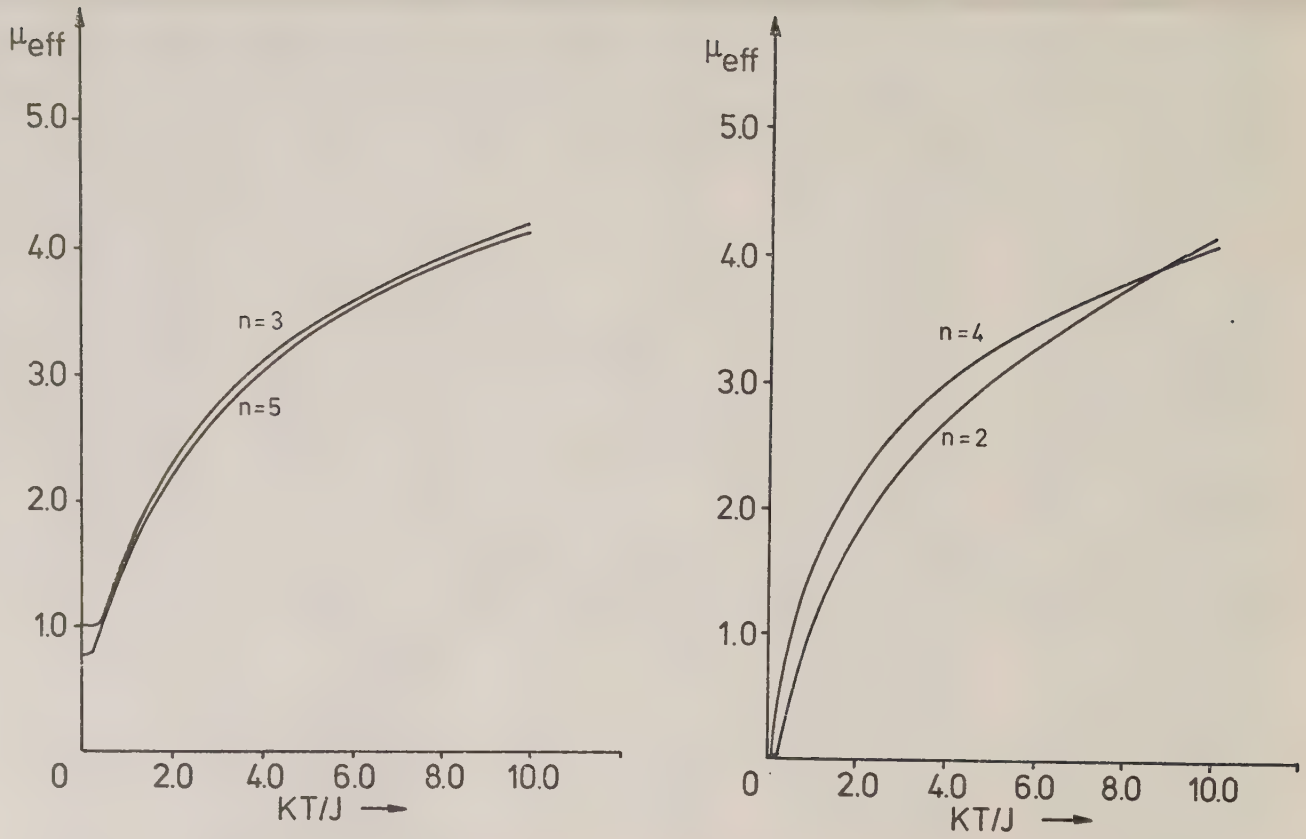
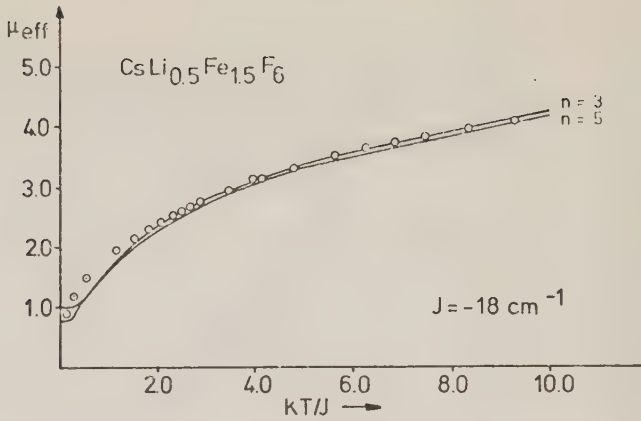
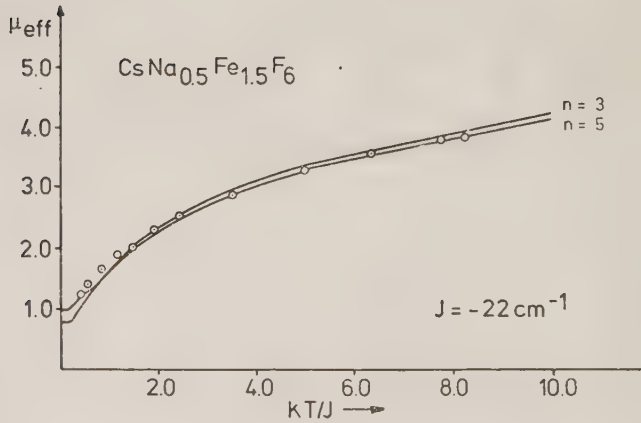


Abb. 1. 21 Effektives magnetisches Moment als Funktion von kT/J für ein S = 5/2 Spinsystem mit n = 2, 3, 4, 5 wechselwirkenden Zentren





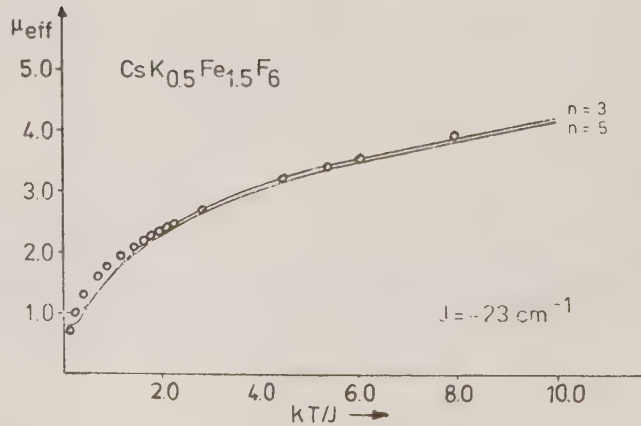


Abb. 1. 22 Anpassung experimenteller μ_{eff}-Werte an berechnete Kurvenverläufe in Abhängigkeit von kT/J bei den Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Fe_{1.5}F_6$

Fall negativ ist, wurde kT/J in Form der absoluten Beträge aufgezeichnet. Für eine gerade Anzahl von wechselwirkenden Zentren geht μ_{eff} gegen O bzw. nimmt sehr kleine Werte an. Für eine ungerade Zahl von wechselwirkenden Zentren bleibt auch bei tiefen Temperaturen ein magnetisches Moment beobachtbar. Die Kurven zeigen weiter die nur geringe Veränderung des Verlaufes beim Uebergang zu einer längerkettigen Anordnung.

In Abbildung 1. 22 sind die experimentell ermittelten μ_{eff}-Werte als Funktion von kT/J den berechneten Werten gegenübergestellt. Die Anpassung der Werte an die theoretischen Kurven erfolgte durch Variation von J, dem Austauschintegral. Die auf diese Weise ermittelten Werte sind in Tabelle 1. 29 angegeben. Der g-Wert wurde in allen Fällen g = 2.0 gesetzt.

Verbindung	J [cm^{-1}]	J/k [K] *)	Θ [K]
$CsLi_{0.5}Fe_{1.5}F_6$	-18	- 25.9	-269
$CsNa_{0.5}Fe_{1.5}F_6$	-22	- 31.6	-365
$CsK_{0.5}Fe_{1.5}F_6$	-23	- 33.0	-425

Tab. 1. 22

*) Es gilt der Zusammenhang

$$J/kT = \frac{J \text{ (in 1/cm)}}{0.69503 \cdot T(\text{in Grad K})} \qquad (41)$$

Diese Werte liegen in derselben Größenordnung, wie sie von Kambe für dreikernige Komplexe des Fe(III) gefunden wurden, z. B. für $[Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2]NO_3.6H_2O$ ist J = - 28 cm^{-1} (82). Aehnliche Werte findet Lewis für dreikernige Fe(III)-Komplexe mit J = - 21 cm^{-1}. (40)

Die Uebereinstimmung zwischen den experimentellen Momenten der Eisenverbindungen $CsM^{I}_{0.5}Fe_{1.5}F_6$ (M^{I} = Li, Na, K) (vgl. Abb. 1. 22) und den theoretischen Kurven für S = 5/2 - Systeme mit 3- bzw. 5 wechselwirkenden Kettengliedern, ist im gesamten Temperaturbereich befriedigend. Diese Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß ähnlich wie bei den analogen Ti(III)-Verbindungen auch in

den Fe(III)-Verbindungen magnetische Nahbereichswechselwirkungen gegenüber kooperativen Fernwirkungen vorherrschen. Im Rahmen des vorgegebenen Modells scheinen sich die Wechselwirkungen auf kleine, ungeradzahlige, lineare 'Cluster' (n = 3, 5) zu beschränken. Der für gerade Zahlen (n = 2, 4) wechselwirkender Zentren bei tiefen Temperaturen postulierte Abfall der magnetischen Momente auf $\mu_{eff} = 0$ wird nicht beobachtet. Allerdings endet die Meßreihe auf der Tieftemperaturseite bei Flüssigheliumtemperatur, so daß die Beteiligung 2- und 4-kerniger Wechselwirkungen tatsächlich nicht ausgeschlossen werden kann. Wie Abbildung 1. 22 zeigt, sind die Unterschiede für gerad- und ungeradzahlige Kurven im Bereich höherer Temperaturen ($kT/J > 2$) weniger gravierend, so daß die vorgenommene Anpassung prinzipiell auch geradzahlige 'Cluster' umfaßt.

2. Magnetische und röntgenografische Untersuchungen an $CsM^{II}Ti^{III}F_6$ (M^{II} = Zn, Mg, Mn, Fe, Co, Ni) und an $CsM^{II}V^{III}F_6$ (M^{II} = Zn, Mg)

2. 1 Problemstellung

Zur Untersuchung der Frage, ob in Fluoriden neben den üblichen magnetischen σ-Wechselwirkungen auch π-Kopplungen möglich und beobachtbar sind, sollten die Verbindungen in der modifizierten Pyrochlorstruktur vom $RbNiCrF_6$-Typ mit ihren stark gewinkelten Fluorbrücken (ca. 140°) als Modellsubstanzen geeignet sein. Von Interesse ist bei dieser Verbindungsklasse mit ihrer tetraedrischen Kationenanordnung im Gitter auch, ob sich in ihnen eine Ordnung der magnetischen Momente der paramagnetischen Kationen einstellen kann.

Zur Untersuchung der Frage nach den π-Kopplungen sind e_g^o - Systeme wegen ihres schwächeren σ-Austausches geeignet, insbesondere Ionen mit noch nicht halbbesetztem t_{2g}-Zustand, also t_{2g}^1 und t_{2g}^2. Für diese Ionen gibt es Hinweise auf ei-

nen unsymmetrischen π-Ueberlappungsbeitrag mit ferromagnetischer Kopplungskomponente (16, 53).

In dieser Arbeit werden das d^1-System des Ti^{3+} und das d^2-System des V^{3+} untersucht. Dabei galt besonderes Interesse dem Tieftemperaturbereich. In den Ti^{3+}-Verbindungen $CsM^{II}Ti^{III}F_6$ wird sowohl der Einfluß von paramagnetischen als auch der von diamagnetischen M^{2+}-Kationen im Gitter untersucht.

2. 2 Darstellung und analytische Befunde

Ternäre Fluoride $CsM^{II}M^{III}F_6$ lassen sich durch Festkörperreaktionen darstellen. Sie bilden sich beim Erhitzen der stöchiometrischen Gemische ihrer binären Komponenten. Von den möglichen Kombinationen wurden von verschiedenen Autoren bereits viele Verbindungen dargestellt und als Vertreter des kubischen $RbNiCrF_6$-Typs beschrieben (7, 16, 13, 14, 69, 70, 76-79).

Zur Vermeidung der Sublimation von TiF_3 wurde bei der Präparation von $CsM^{II}Ti^{III}F_6$ von einem äquimolaren Gemisch von $CsTiF_4$ und $M^{II}F_2$ ausgegangen. Die Komponenten wurden in elektrisch verschweißten Pt-Ampullen zur Reaktion gebracht. Vor der eigentlichen Reaktion wurden die Mischungen der Komponenten in der offenen Pt-Ampulle zunächst im Hochvakuum ausgeheizt, dann wurden die Ampullen elektrisch verschweißt. Mit Temperatursteigerungen von ca. 100 - 150°C/h wurden sie auf die Endtemperatur zwischen 650 und 700°C gebracht, dort 24 h gehalten und anschließend an der Luft auf Raumtemperatur abgeschreckt. Den danach geöffneten Ampullen konnten die gesinterten Proben als feinkristalline, meist zusammengebackene Massen entnommen werden. Eine Reinheitskontrolle der erhaltenen Produkte, die alle einen violetten Farbton hatten, erfolgte analytisch durch die Bestimmung des Fluoridwertes. Da die Edukte zuvor analytisch untersucht waren und bei der Reaktion keine Gewichtsveränderungen auftraten, wurde auf eine Analyse der Kationen verzichtet. Zur Charakterisierung der gepulverten Präparate wurden Röntgen-

pulverdiffraktogramme hergestellt und ausgewertet. In Tabelle 2. 1 sind einige präparative und Analysendaten zusammengefaßt.

Verbindung	Mol.Gew.	Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionsdauer [h]	%F ber.	%F gef.
$CsMnTiF_6$	349.74	650	24	32.59	32.3
$CsFeTiF_6$	350.65	650	24	32.51	32.4
$CsCoTiF_6$	353.73	700	24	32.22	32.0
$CsNiTiF_6$ +)	353.51	700	48	32.24	32.2

+) nicht reines Produkt

Tab. 2. 1 Analysen und Präparationsbedingungen der Verbindungen $CsM^{II}Ti^{III}F_6$

Zur Prüfung auf eventuelle Oxidation von Ti(III) zu Ti(IV) wurden die Proben IR-spektroskopisch untersucht. Da keine Ti^{IV}-O-Valenzschwingungen im Bereich 850 bis 1000 cm^{-1} beobachtet wurden, wurde auf das Ausbleiben einer nennenswerten Oxidation geschlossen.

2. 3 Röntgenografische Untersuchungen

Die Röntgendiffraktogramme der Verbindungen $CsM^{II}Ti^{III}F_6$ (M^{II} = Mn, Fe, Co, Ni) lassen sich kubisch flächenzentriert indizieren. Die Auslöschungsregeln für hkl und die Intensitätsabfolge der beobachteten Reflexe entsprechen der Erwartung für den $RbNiCrF_6$-Typ. Reflexe bei Beugungswinkeln über 35° sind in allen Fällen gut nach K_{α_1} - und K_{α_2} - Linien aufgelöst. In Tabelle 2. 3 sind am Beispiel des $CsMnTiF_6$ die röntgenografischen Ergebnisse dargestellt. Die anderen Verbindungen ergeben bis auf etwas veränderte Gitterkonstanten ein entsprechendes Bild. Die Ni-Verbindung konnte nicht rein erhalten werden: einige Fremdlinien weisen auf fremde Phasen hin, die nach einer Intensitätsabschätzung etwa 5% ausmachen. In Tabelle 2. 2 sind die Gitterkonstanten der

Tabelle 2. 3 Röntgeninterferenzen der Verbindung $CsMnTiF_6$, CuK_α-Strahlung
a = 10.649(1) Å

h	k	l	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int(rel)	d_{obs}
2	2	0	23.55	23.63	35	3.778
3	1	1	27.73	27.78	100	3.217
2	2	2	28.99	29.04	16	3.080
4	0	0	33.62	33.66	7	2.666
3	3	1	36.72	36.78	13	2.447
4	2	2	41.52	41.54	7	2.175
5	1	1]				
3	3	3]	44.18	44.18	31	2.050
4	4	0	48.32	48.34	27	1.884
6	2	0	54.51	54.49	15	1.683
5	3	3	56.67	56.68	11	1.624
6	2	2	57.38	57.39	7	1.606
6	4	2	65.62	65.60	7	1.423
7	3	1]				
5	5	3]	67.60	67.56	16	1.386
8	0	0	70.80	70.78	3	1.331
6	6	0	75.82	75.79	2	1.255
7	5	1]				
5	5	5]	77.70	77.65	3	1.229

Verbindungen $CsM^{II}Ti^{III}F_6$ und die Volumina der Elementarzellen zusammengefaßt.

Verbindung	Gitterkonstante [Å]	Volumen der Elementarz.(V) [Å^3]	V/z [Å^3]
$CsMnTiF_6$	10.649(1)	1207.60	150.95
$CsFeTiF_6$	10.553(1)	1175.24	146.90
$CsCoTiF_6$	10.517(1)	1163.25	145.40
$CsNiTiF_6$	10.439(1)	1137.56	142.19

Tab. 2. 2

2. 3. 1 Zusammenhang zwischen Kationenradius und Zellvolumen bei den Verbindungen $CsM^{II}Ti^{III}F_6$

Abbildung 2. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen den Ionenradien der M^{II} und dem Volumen der Elementarzelle. Dabei wurden die Ionenradien von Shannon und Prewit [12,13] zugrunde gelegt. Das Volumen der Elementarzelle wurde auf eine Formeleinheit bezogen (vgl. Tab. 2.2).

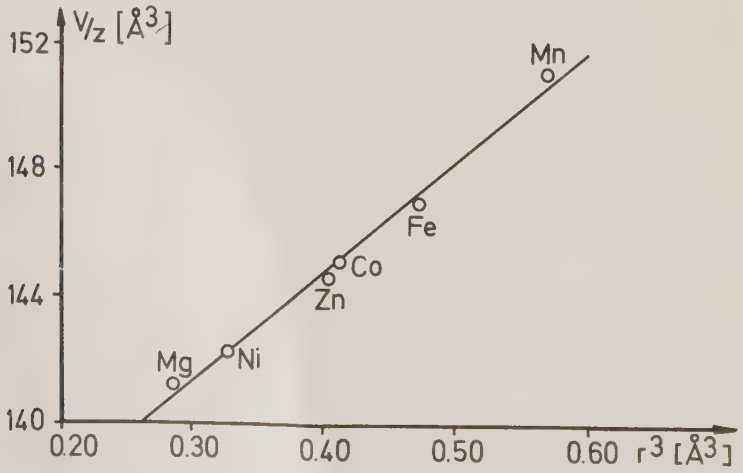


Abb. 2.1 Zusammenhang zwischen den Kationenradien (M^{II}) und dem Volumen der Elemnetarzelle

Wird nach dem kleinste-Quadrate-Verfahren für diese Werte eine Gerade ermittelt, dann liegen die von Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+} und Ni^{2+} in guter Uebereinstimmung mit dieser Geraden. Die Werte von Zn^{2+} und Mg^{2+} weichen dagegen um 0.6 bzw. 2 % nach unten ab, wenn die Ionenradien von 0.75 bzw. 0.72 Å von Shannon und Prewit eingesetzt werden. Werden jedoch die Ahrens-Radien (1) mit 0.74 Å für Zn^{2+} und 0.66 für Mg^{2+} verwendet, liegen auch diese Punkte gut auf einer Geraden, die jetzt für alle 6 Verbindungen nach dem kleinste - Quadrate - Verfahren ermittelt wurde.

2. 4 Magnetische Untersuchungen

2. 4. 1 Magnetische Untersuchungen an $CsM^{II}Ti^{III}F_6$ mit M^{II} = Mn, Fe, Co

Abbildung 2. 2 zeigt den Temperaturverlauf der reziproken Molsuzeptibilitäten der Verbindungen $CsM^{II}Ti^{III}F_6$. Die Ni^{2+}-Probe wurde wegen der enthaltenen Verunreinigungen nicht magnetisch untersucht. Die Kurve der Mn-Verbindung im $1/\chi$ - T-Diagramm liegt am tiefsten, ist aber noch ungefähr parallel zu denen der beiden anderen Verbindungen, die sich relativ wenig in ihrem Kurvenverlauf unterscheiden. Oberhalb 70 K wird der in allen drei Fällen linear und läßt sich durch ein Curie-Weiss-Gesetz beschreiben. Im Tieftemperaturbereich deutet sich zwischen 50 und 70 K in der Kurve des $CsMnTiF_6$ ein sanfter Wendepunkt an, ähnliches wird für $CsFeTiF_6$ zwischen 5 und 20 K beobachtet, auch hier sehr schwach. In den Tabellen A 23-24 werden die Daten der magnetischen Messungen angegeben. Die Auswertungen der drei Kurven nach dem Curie-Weiss-Gesetz liefern Parameter, die in Tabelle 2. 4 zusammengestellt sind. In dieser Tabelle werden auch die Werte für $\mu_{eff,calc}$, die gemäß

$$\mu^2_{eff,calc} = g^2 \left[\frac{s_1(s_1+1)+s_2(s_2+1)}{2} \right]$$

g = 2.0

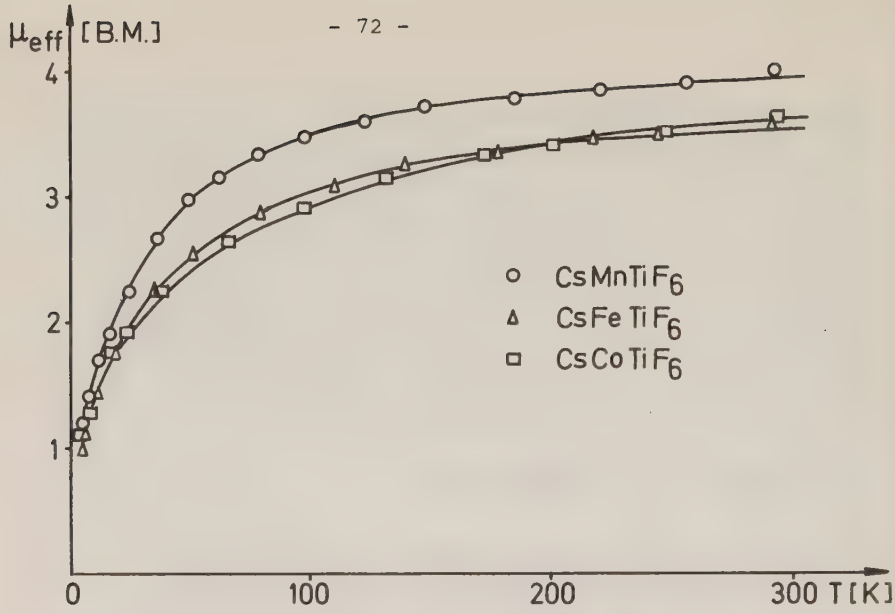


Abb. 2. 4 Effektive magnetische Momente der Verbindungen $CsM^{II}TiF_6$ (M^{II}= Mn, Fe, Co) in Abhängigkeit von der Temperatur

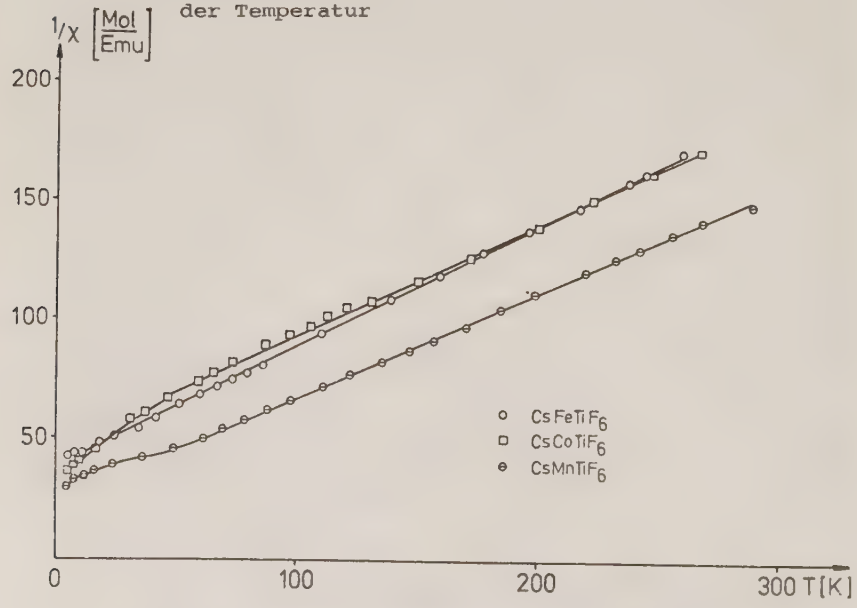


Abb. 2. 2 Reziproke Molsuszeptibilitäten der Verbindungen $CsM^{II}TiF_6$ in Abhängigkeit von der Temperatur

für Substanzen mit zwei paramagnetischen Ionen (s_1, s_2) erhalten werden, und die gemessenen magnetischen Momente $/^{u}_{eff,T}$ angegeben.

Verbindung	Temperaturbereich [K]	$/^{u}_{eff,calc}$ [B.M.]	$/^{u}_{CW}$ [B.M.]	θ [K]	$/^{u}_{eff,293}$ [B.M.]
$CsMnTiF_6$	62 - 300	4.35	4.28	-49.9	3.99
$CsFeTiF_6$	20 - 300	3.67	3.98	-74.5	3.56
$CsCoTiF_6$	74 - 300	3.00	4.21	-106.6	3.62

Tab. 2. 4 Zusammenstellung der magnetischen Ergebnisse der Verbindungen $CsM^{II}TiF_6$

Die magnetischen Messungen ergaben für alle drei Verbindungen zwischen 5 und 15 K eine schwache Feldstärkeabhängigkeit der Suszeptibilität, die auf ferromagnetische Komponenten hinweist. Aus diesem Grunde wurden in diesem Bereich durch das Auftragen von $\chi.H$ als Funktion von H und die Extrapolation auf H = O die Werte der Magnetisierung σ für $\sigma = \sigma_o + \chi \cdot H$ ermittelt. Die so erhaltenen Werte von σ sind in der Abbildung 2. 3 als Funktion der Temperatur dargestellt. Alle drei Verbindungen zeigen einen durch einen relativ steilen Abfall der σ-Werte im Bereich von 5 K bis ca. 10 K charakterisierten Kurvenverlauf. Zwischen 10 K und 20 K wird dieser Verlauf flacher und erreicht schließlich den Wert O. Unterhalb 5 K wurde der Kurvenverlauf durch Schätzung bis auf O K extrapoliert. Entsprechend unsicher sind die so erhaltenen Sättigongsmagnetisierungen von ca. 0.025 B.M..

In Abbildung 2. 4 werden die Temperaturabhängigkeiten der gemessenen effektiven magnetischen Momente dargestellt. Auffällig ist der steile Abfall der $/^{u}_{eff,T}$ - Werte im Temperaturbereich unter 100 K.

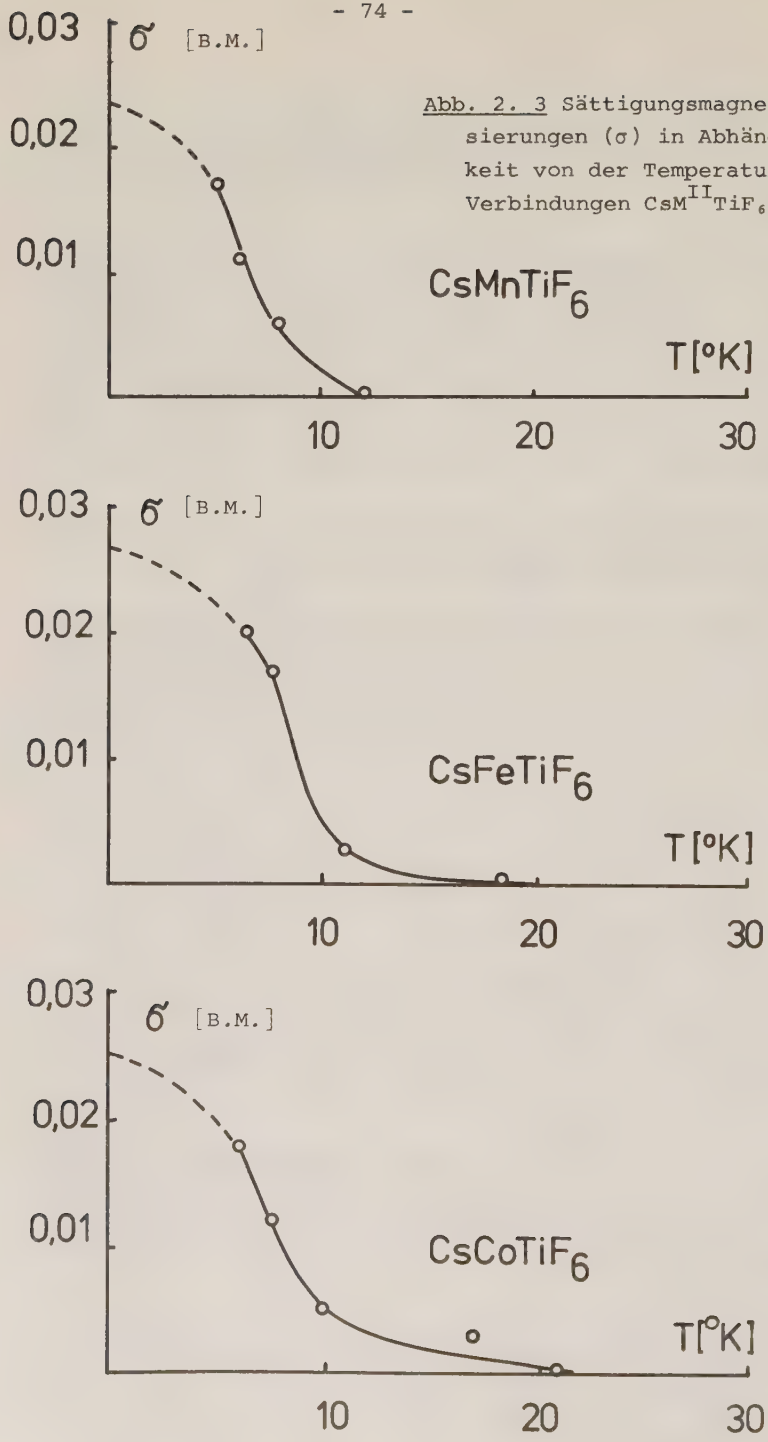


Abb. 2. 3 Sättigungsmagnetisierungen (σ) in Abhängigkeit von der Temperatur der Verbindungen $CsM^{II}TiF_6$

2. 4. 2 Magnetische Untersuchungen an $CsM^{II}Ti^{III}F_6$ und $CsM^{II}VF_6$ mit M^{II} = Zn, Mg

In den Abbildungen 2. 5 und 2. 6 sind die Kurven für $1/\chi$ als Funktion von T der Verbindungen $CsM^{II}TiF_6$ und $CsM^{II}VF_6$ mit diamagnetischen M^{II}-Ionen gezeigt. Die Werte für $CsZnVF_6$ wurden (16) entnommen. Diese Messung endet bei 80 K und wurde nach der Gouy-Methode durchgeführt.

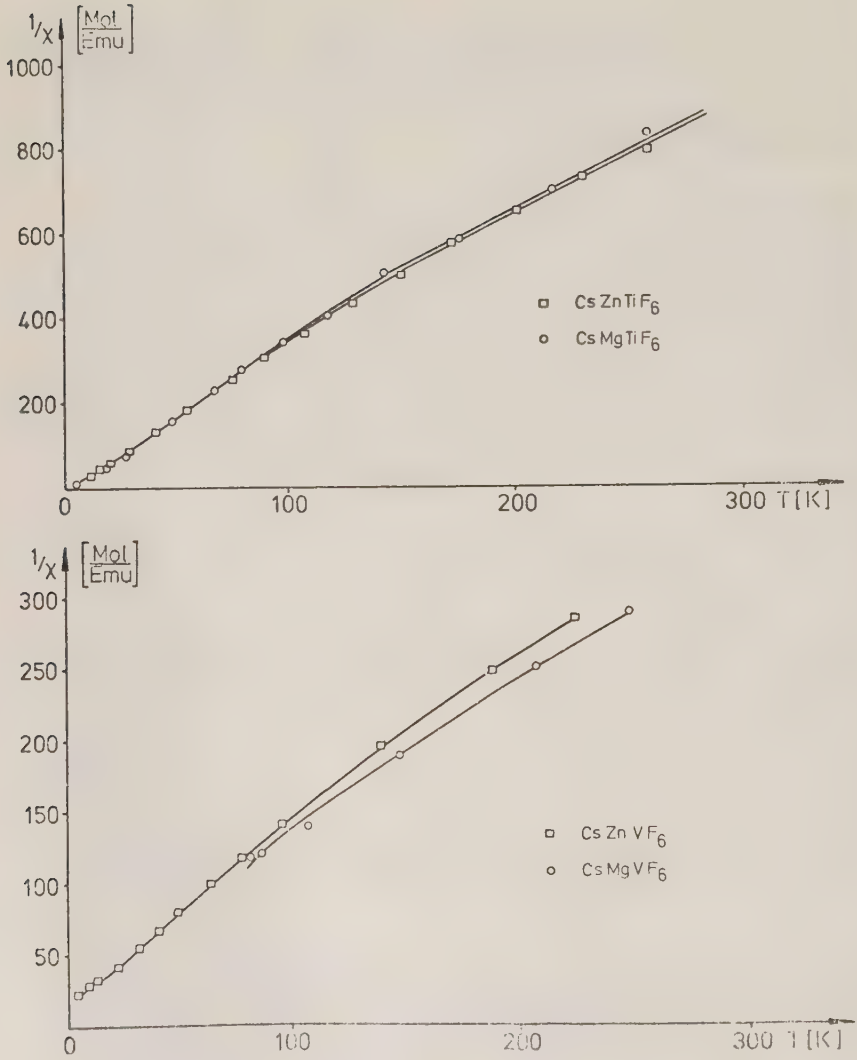
Die Mg- und Zn-Verbindungen unterscheiden sich nur wenig in ihrem Kurvenverlauf. Im Falle von M^{III} = Ti zeigen sie eine leichte Krümmung zur Abszisse hin, die unterhalb 120 K zunimmt. Zu hohen Temperaturen hin nähert sich der Kurvenverlauf zunehmend einer Geraden, die sich durch ein Curie-Weiss-Gesetz beschreiben läßt. Allerdings scheint im gemessenen oberen Temperaturbereich der Geradenverlauf noch nicht ganz realisiert zu sein. Darum sind die in Tabelle 2. 5 angegebenen Curie-Weiss-Parameter auch nur begrenzt aussagefähig.

Verbindung	Temperaturbereich [K]	μ_{CW} [B.M.]	Θ [K]	$\mu_{eff,T}$ [B.M.]
$CsMgTiF_6$	98 - 292	1.66_5	-23	1.63(292K)
$CsZnTiF_6$	90 - 260	1.66_8	-18	1.62(259K)
$CsMg\ VF_6$	190- 244	2.67	-31	2.52(244K)
$CsZnV\ F_6$	250- 451	3.06_3	-91	2.63(250K)

Tab. 2. 5 Zusammenstellung der magnetischen Ergebnisse der Verbindungen $CsM^{II}TiF_6$ und $CsM^{II}VF_6$ mit M^{II}= Zn,Mg

Die Kurven der V-Verbindungen sind sich ebenfalls relativ ähnlich und zeigen ebenfalls mit abnehmender Temperatur zur Abszisse hin geneigten Verlauf. Für den oberen Temperaturbereich gelten die gleichen Einschränkungen, wie sie bei den Ti-Verbindungen gemacht wurden. Ein Ordnungspunkt wird in allen vier Fällen nicht beobachtet.

Abb. 2. 5 Temperaturabhängigkeit der reziproken
Abb. 2. 6 Molsuszeptibilität bei den Verbindungen $CsM^{II}VF_6$ und $CsM^{II}TiF_6$ (M^{II}= Zn, Mg)



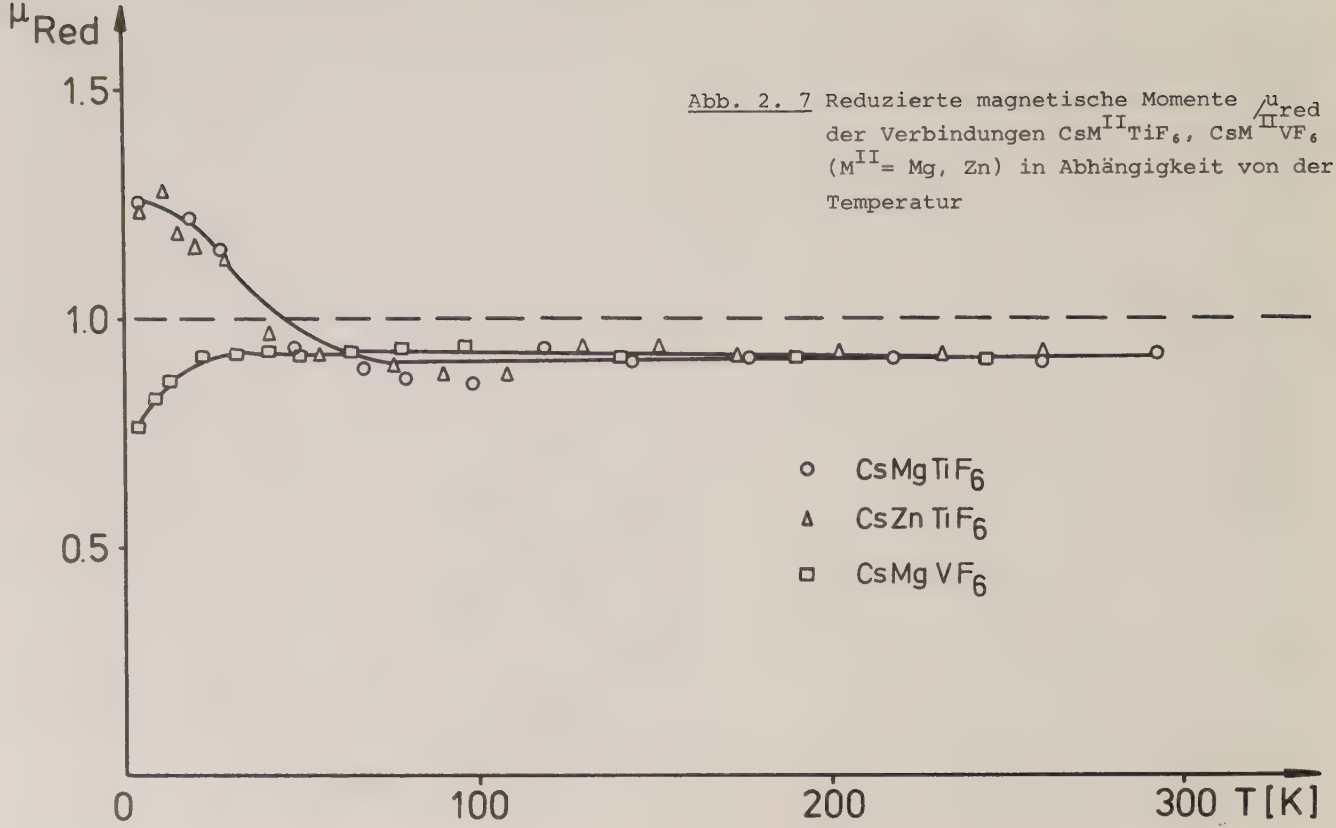


Abb. 2. 7 Reduzierte magnetische Momente μ_{red} der Verbindungen $CsM^{II}TiF_6$, $CsM^{II}VF_6$ (M^{II}= Mg, Zn) in Abhängigkeit von der Temperatur

In der Abbildung 2. 7 werden die reduzierten magnetischen Momente ($/u_{red} = /u_{eff}/u_o$) der Ti(III)- und V(III)-Verbindungen als Funktion der Temperatur aufgetragen. Für dieses Verfahren, das durch den Vergleich mit einer wechselwirkungsfreien Verbindung ($/u_o$) Aufschluß über eventuell wirksame magnetische Wechselwirkungen geben soll, gelten die gleichen Ueberlegungen, wie sie in Abschnitt 1. 7. 2 bei den Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6$ für das Ti(III) angestellt wurden. Für die Ti(III)-Verbindungen wurde als Bezugsverbindung ebenfalls $(NH_4)_3TiF_6$ ($/u_o$) gewählt. Für die V(III)-Verbindungen liefert $K_2[VF_5(H_2O)]$ (94) mit den in Tabelle 2. 6 angegebenen Parametern die Bezugsmomente ($/u_o$).

Temperaturbereich	Θ [K]	$/u_{CW}$ [B.M.]
300 - 80	- 46	2.983
80 - 5	- 6	2.588

Tab. 2. 6 Parameter zur Ermittlung von $/u_o$ der Bezugsverbindung $K_2[VF_5(H_2O)]$

Das LF-Spektrum des $CsMgVF_6$ weist ähnliche Parameter auf, wie sie für die hexagonalen Wolframbronzen $Cs_xMg_xV_{2-x}F_6$ gefunden werden. Durch magnetische Messungen an stark diamagnetisch verdünnten und damit weitgehend wechselwirkungsfreien Bronzen wurden für diese Verbindungen sehr ähnliche Aufspaltungen des Grundzustandes wie im $K_2[VF_5(H_2O)]$ ($\Delta_a = 540\ cm^{-1}$) ermittelt (94), so daß sie als Bezugsverbindung auch für $CsMgVF_6$ geeignet erscheint.

In dem Temperaturintervall 30 - 300 K zeigen $CsMgTiF_6$, $CsZnTiF_6$ und $CsMgVF_6$ einen nahezu gleichen Verlauf für $/u_{red}$ als Funktion der Temperatur. Im Vergleich zur jeweiligen Bezugsverbindung sind die Werte um ca. 6 - 8 % erniedrigt. Unterhalb 30 K steigen die $/u_{red}$ - Werte von $CsM^{II}TiF_6$ über 1.0 an, bis sie bei 4.5 K um ca. 25 % über denen der Bezugsverbindung liegen. Die $/u_{red}$ - Werte des $CsMgVF_6$ werden unterhalb 30 K kleiner und erreichen bei 4.5 K nur noch ca. 75 % der Bezugsverbindung.

2.5 Struktur und Magnetismus der Ti(III)- und V(III)-Fluoride mit kubischer Pyrochlorstruktur

2. 5. 1 Struktur

Die hier untersuchten Verbindungen $CsM^{II}M^{III}F_6$ kristallisieren alle in der von Babel (9) aufgeklärten modifizierten Pyrochlorstruktur des $RbNiCrF_6$-Typs. Eine ausführliche Beschreibung dieser Struktur wird in Abschnitt 3. im Zusammenhang mit den Einkristalluntersuchungen an $CsTi_2O_2F_4$ gegeben. Die zwei und dreiwertigen Ionen verteilen sich danach statistisch auf die Punktlage 16c, alle Metall-Fluor-Oktaeder sind dreidimensional über alle Ecken verknüpft, so daß ein Netzwerk aus eckenverknüpften MF_6-Oktaedern gebildet wird. Der M - F - M-Brückenwinkel beträgt im Idealfall unverzerrter Oktaeder 141.1°.

2. 5. 2 Der Superaustauschmechanismus

Die quantitative Beschreibung von Austauschwechselwirkungen durch einen Spin-Hamilton-Operator $H = -2\sum J_{ij}\,\vec{S}_i\vec{S}_j$ gibt keine Information über den Ursprung der magnetischen Wechselwirkungen Werden in einer Substanz magnetische Wechselwirkungen zwischen paramagnetischen Zentren beobachtet, deren Abstand voneinander größer ist als die Summe ihrer kovalenten Radien, dann spricht man im allgemeinen von Superaustausch. Jeder Mechanismus der diesen Superaustausch beschreibt, geht von der Delokalisierung der Spins aus, die von den Orbitalen der verbrückenden Liganden in die leeren oder halbbesetzten Kationenorbitale stattfindet, so daß letzlich das Ergebnis das gleiche ist, wie bei einer direkten Kation-Kation-Wechselwirkung. Gewöhnlich wird zwischen zwei Grenzfällen unterschieden. Finden die Austauschwechselwirkungen zwischen eckenverknüpften Oktaedern statt, spricht man von 180°-Wechselwirkungen. Werden sie an kantenverknüpften Oktaedern beobachtet, dann handelt es sich um 90° - Wechselwirkungen. Der große Vorteil des zuerst von Kramers (88) und später von Anderson (3) neu formulierten Mechanismus liegt in seiner großen Einfachheit. Slater (133)

Goodenough (55,56) und Anderson und Hasegawa (104) haben Verfeinerungen vorgeschlagen. Kanamori (83) hat gezeigt, daß das Vorzeichen der Superaustauschwechselwirkungen eng mit den Symmetriebeziehungen zwischen den Kationen- und Anionenorbitalen zusammenhängt und nicht mehr von weiteren spezifischen Mechanismen abhängt.

Bei einer linearen oder leicht gewinkelten Eckenverknüpfung von Oktaedern führt die Ueberlappung von Fluorid-p-Orbitalen mit e_g - Orbitalen der Uebergangsmetalle zum σ-Austausch, der bei 180° optimal ist. Nach den Regeln der genannten Autoren, die auf gleichzeitiger Beachtung von Hund'scher Regel und Pauli-Prinzip hinauslaufen resultiert im Falle einer unsymmetrischen Kopplung, d.h. einer Ueberlappung von leeren Kationorbitalen auf der einen und halbbesetzten auf der anderen Seite eines Brückenorbitals, eine parallele Einstellung der Gesamtmomente an den Kationen und man beobachtet Ferromagnetismus. Im Falle einer symmetrischen Anordnung der koppelnden Spins, d. h. beidseitig überlappen entweder leere oder halbbesetzte Kationenorbitale ein gegebenes Brückenorbital, ergibt sich eine antiparallele Einstellung der Gesamtmomente an den Kationen und man beobachtet Antiferromagnetismus. In Abbildung 2. 9 wird eine Möglichkeit des σ-Superaustausches dargestellt.

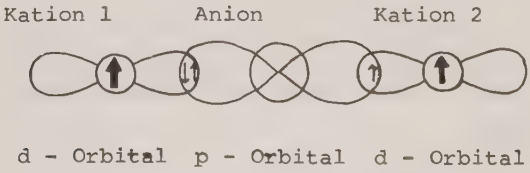


Abb. 2. 9 Beispiel für einen ferromagnetischen Superaustausch über eine σ - Kopplung

Bei Vollbesetzung eines der beteiligten Kationenorbitale kann keine Kopplung der beschriebenen Art zustandekommen.

Aehnliche Ueberlegungen wie für den σ-Superaustausch gelten auch für den über t_2 -Orbitale wirkenden π - Superaustausch. Bei einatomigen Liganden wie z.B. dem Fluoridion, ist der p_π - $t_{2g}(\pi)$-Superaustausch wesentlich energieärmer als der p - e_g (σ) - Superaustausch, da die Orbitalüberlappung im ersten Fall erheblich geringer ist. Trotzdem kann in mehratomigen Brücken, in denen π-Elektronendelokalisierung vorliegt, der π-Austausch an Bedeutung gewinnen und in einigen Fällen stärker als der σ-Austausch wirken.

Wenn gewinkelte Fluorbrücken vorliegen, werden die π-Ueberlappungsmöglichkeiten, die im 180° - Fall vernachlässigbar klein sind, relativ besser. Für die π - Kopplungen gelten die gleichen Regeln wie für den σ-Austausch. So führt z. B. eine Kopplung t_{2g}^1 - t_{2g}^1 über F-Atome zu einer Antiparallelstellung der Gesamtmomente an den Kationen, eine Kopplung t_{2g}^1-t_{2g}^0 zu einer Parallelstellung. σ - und π-Superaustausch werden sich in einer Verbindung natürlich überlagern, so daß man stets die Summe beider Effekte beobachtet.

2. 5. 2. 1 Superaustausch und magnetische Ordnungsmöglichkeiten in den modifizierten Pyrochloren

Nach den Regeln des Superaustausches bestimmen die Struktur, d.h. die Art der Verknüpfung der Oktaeder und die Elektronenkonfiguration der beteiligten paramagnetischen Kationen Art und Intensität der magnetischen Wechselwirkungen. Daneben spielt die Größe des M - F - M-Brückenwinkels für die Natur der Kopplung eine wichtige Rolle, führt doch ein Abweichen von 180° bei Vorliegen geeigneter Elektronenkonfigurationen zu einer Schwächung des σ-Austausches und zur relativen Verbesserung der Möglichkeiten für den π- Austausch.

Die Anordnung der paramagnetischen Ionen im $RbNiCrF_6$-Typ -

jedes Zentralatom gehört gleichzeitig zu zwei Kationen-Tetraedern und hat so bei M - F - M-Brückenwinkeln von ca. 140° 6 nächste Kationennachbarn, von denen jeweils drei auch untereinander nächste Nachbarn sind - läßt keine einfache Ordnung zu. Trotzdem lassen sich Ordnungsmöglichkeiten dikutieren, wie z.B. die Annahme kolinearer Spins, so , so daß durch jedes paramagnetische Ion drei Ketten laufen, von den zwei antiferromagnetisch, die dritte ferromagnetisch geordnet sind. Untersuchungen von Steiner (135) mit Neutronenbeugung gaben aber keinen Hinweis auf eine magnetische Ordnung. Auch Kurz (89) findet mit kombinierten Mößbauer- und Neutronenbeugungsexperimenten keinen Hinweis auf magnetische Fernordnungen. Offenbar beschränkt sich die magnetische Ordnung auf eine Nahordnung, wie sie auch für die $CsM^{I}_{0.5}Ti_{1.5}F_6$ diskutiert wurde.

2. 5. 3 Magnetisches Verhalten der Ti(III)- und V(III)-Verbindungen

Bei allen hier untersuchten Verbindungen zeigen die Kurven der reziproken Molsuszeptibilitäten als Funktion der Temperatur keinen Ordnungspunkt an und geben damit ebenfalls keinen Hinweis auf magnetische Fernordnungen. Die Ti(III)-Verbindungen unterscheiden sich in ihrem magnetischen Verhalten je nachdem ob M^{II} ein diamagnetisches oder ein paramagnetisches Kation ist. Im Falle paramagnetischer Kationen (M^{II} = Mn, Fe, Co) könnten die relativ stark negativen Curie-Weiss-Parameter Θ auf antiferromagnetische Wechselwirkungen hindeuten. Dabei ist allerdings zu beachten, daß wie in Abschnitt 1. 7. 1 diskutiert, auch wechselwirkungsfreie Systeme von Ionen mit einem $^2T_2$ - Grundterm negative Curie-Weiss-Parameter aufweisen. Auf eine Darstellung der reduzierten magnetischen Momente $/u_{red}$ als Funktion der Temperatur wurde bei den nicht diamagnetisch verdünnten Proben verzichtet, da das Auffinden geeigneter Bezugsverbindungen - außer im Falle von M^{II} = Mn - sehr problematisch wäre.

Als weiterer Hinweis auf antiferromagnetische Wechselwirkungen kann auch der starke Abfall der $/u_{eff}$ - Werte im $CsMnTiF_6$

gewertet werden (vgl. Abb. 2. 4). Mn^{2+} hat als high spin d^5 - Ion einen $^6A_1$ - Grundterm und sollte damit in erster Näherung keine Temperaturabhängigkeit für μ_{eff} zeigen. Für das Ti^{3+} mit seinem $^2T_2$ -Grundterm erwartet man bei einer relativ starken axialen Komponente, wie sie nach den LF-Spektren anzunehmen ist, ebenfalls keine sehr drastische Abnahme von μ_{eff} mit sinkender Temperatur. Der beobachtete Verlauf von μ_{eff} als Funktion der Temperatur zeigt aber einen steilen Abfall für Temperaturen unter 100 K. Zu diesem Befund paßt auch, daß die gefundenen μ_{eff} - Werte bei Raumtemperatur im Falle von M^{II} = Mn, Fe unter den berechneten spin-only-Werten $\mu_{eff,calc}$ liegen. Sollten bei der Verbindung mit M^{II} = Co nicht nur die Spin-Anteile bei der Berechnung von $\mu_{eff,calc}$ berücksichtigt werden, sondern auch Bahnanteile, wie sie üblicherweise in oktaedrischen Co(II)-Verbindungen wirksam sind, so ist $\mu'_{eff,calc}$ zweckmäßig nach

$$\mu'^2_{eff,calc} = \frac{\mu^2_{eff(Co^{2+})} + \mu^2_{eff(Ti^{3+})}}{2}$$

mithilfe empirischer Werte zu berechnen.

Für $\mu'_{eff,T}$ werden dabei experimentell bestimmte magnetische Momente wechselwirkungsfreier Verbindungen bei Raumtemperatur eingesetzt. Für das Ti^{3+} kann der berechnete Wert von 1.88 B.M. und für das Co^{2+} der Wert 5.18 B.M., wie er im $(NH_4)_2[CoCl_4(H_2O)_2]$ gefunden wird (47), gewählt werden. Damit ergibt sich ein Vergleichswert von $\mu'_{eff,293}$ = 3.89 B.M. für $CsCoTiF_6$ der wie bei den Verbindungen mit Mn(II) und Fe(II) über dem gefundenen Wert (3.62 B.M.) liegt. Also spricht auch hier das Indiz für antiferromagnetische Wechselwirkungen.

Die diskutierten antiferromagnetischen Wechselwirkungen sollten sich auf Nahordnungen beschränken. Diese Interpretation wird durch ein Mößbauer-Experiment an $CsMn_{1-x}{}^{57}Fe_xTiF_6$ mit 1 Molprozent ^{57}Fe gestützt. Bis 4.5 K konnte keine durch eine magnetische Ordnung hervorgerufene Hyperfeinaufspaltung der ^{57}Fe-

Linie beobachtet werden. Nach den Regeln des Superaustausches werden in allen drei Verbindungen antiferromagnetische Wechselwirkungen für die σ-Kopplung der e_g^o - e_g^o (Ti^{3+} - Ti^{3+}) und e_g^2 - e_g^2 (M^{II} - M^{II}) erwartet (Mn^{2+}: $t_{2g}^3 e_g^2$, Fe^{2+}: $t_{2g}^4 e_g^2$, Co^{2+}: $t_{2g}^5 e_g^2$). Durch die Winkelung der Fluorbrücken werden die Möglichkeiten des σ-Austausches verschlechtert, dafür verbessern sie sich für den π - Austausch. Diese π - Kopplungen können z.T. ebenfalls zu Antiferromagnetismus führen (t_{2g}^1 - t_{2g}^1, t_{2g}^o - t_{2g}^o). Andererseits gibt es aber auch Möglichkeiten für ferromagnetische σ-Kopplungen e_g^o - e_g^2 (Ti^{3+} - M^{2+}) und π - Kopplungen t_{2g}^o - t_{2g}^1 (Ti^{3+} - Ti^{3+}, Ti^{3+} - M^{2+}), so daß das beobachtete Gesamtmoment ein resultierendes Moment aus ferro- und antiferromagnetischen Kopplungen darstellt.

Offenbar erhalten die ferromagnetischen Kopplungsanteile erst bei tiefen Temperaturen mehr gewicht. Dafür sprechen die Magnetisierungskurven. Sie zeigen für alle drei Verbindungen schwache ferromagnetische Komponenten an (ca. 0.025 B.M.) und einen Uebergang in die ferromagnetische Phase bei T = 10 K. Da dieser Uebergang aber der Beobachtung durch das Möß-bauerexperiment entzogen bleibt, ist er nicht als Ordnungspunkt anzusehen.

Bei den diamagnetisch verdünnten Verbindungen mit M^{II} = Zn, Mg findet man bei den Ti(III)-Verbindungen einen Anstieg der reduzierten magnetischen Momente zu tiefen Temperaturen hin. Da eine σ-Kopplung über die unbesetzten e_g -Orbitale zu Antiferromagnetismus führen sollte, scheint der durch die Winkelung der F-Brücken verbesserte π-Austausch verantwortlich zu sein. Da für d^1 die Wahrscheinlichkeit der unsymmetrischen Kopplung t_{2g}^1- t_{2g}^o viermal so groß ist, wie die der symmetrischen Kopplung t_{2g}^1- t_{2g}^1, und ebensogroß, wie die der Kopplung leerer t_{2g} - Orbitale (die aber sicher viel schwächer ist und darum vernachlässigt werden kann) ist hier tatsächlich ein ferromagnetischer π-Effekt zu erwarten. Die bei tiefen Temperaturen zu deutlich größer als 1.0 gefundenen reduzierten magnetischen Momente sprechen für seine Existenz.

An d^2 $t_{2g}^2 e_g^0$ konfigurierten Ionen (V^{3+}) sollten, wenn auch vermindert, ebenfalls ferromagnetische Anteile beobachtbar sein. Wird die Kopplung leerer Orbitale miteinander vernachlässigt, dann stehen die Möglichkeiten der ferromagnetischen Kopplung zu denen der antiferromagnetischen Kopplung über π-Orbitale im Verhältnis 1 : 1. Wären die antiferromagnetischen σ-Kopplungen (e_g^0 - e_g^0) vernachlässigbar, dann sollten sich bei angenommener gleicher Wechselwirkungintensität antiferromagnetische und ferromagnetische π-Wechselwirkungen gerade ausgleichen, die μ_{red} Kurve nahe 1.0 verlaufen. Tatsächlich wird bis 22.4 K (μ_{red} = 0.914) dieser erwartete praktisch temperaturunabhängige Verlauf gefunden. Erst unterhalb 20 K sinken die reduzierten Momente auf ca. 75 % des Bezugsmomentes ab. Dieser Befund weist darauf hin, daß hier die antiferromagnetischen Kopplungen in ihrer Summe im Gegensatz zu den Ti(III)-Verbindungen etwas stärker sind als die ferromagnetischen Kopplungen. Daß aber solche ferromagnetischen Anteile beim $CsMgVF_6$ zu diskutieren sind, zeigt auch der Vergleich mit den Fluorobronzen $Cs_xMg_xV_{2-x}F_6$, in denen ebenfalls eckenverknüpfte Oktaeder vorliegen, allerdings mit etwas weniger gewinkelten Brücken von M - F - M mit ca. 150° (gewogener Mittelwert). (61) In diesen Verbindungen sinkt μ_{red} bei 4.5K bis auf ca. 40 - 50 % ab und weist damit auf stärkere antiferromagnetische Wechselwirkungen hin (61). Gerade dieser Vergleich mit den Bronzen läßt den Schluß auf eine relativ starke Winkelabhängigkeit des π-Superaustausches zu, läßt sich doch die Zunahme der antiferromagnetischen Wechselwirkungsintensität im Vergleich mit dem $CsMgVF_6$ sowohl durch den verbesserten σ-Austausch infolge Winkelaufweitung als auch durch die dadurch verschlechterten Möglichkeiten für den π - Austausch erklären.

3. Strukturuntersuchung an $CsTi_2O_4F_4$

3. 1 Darstellung

In Abbildung 3. 1 wird das Diagramm der Differential-Thermo-Analyse des aus flußsaurer, wässriger Lösung präparierten

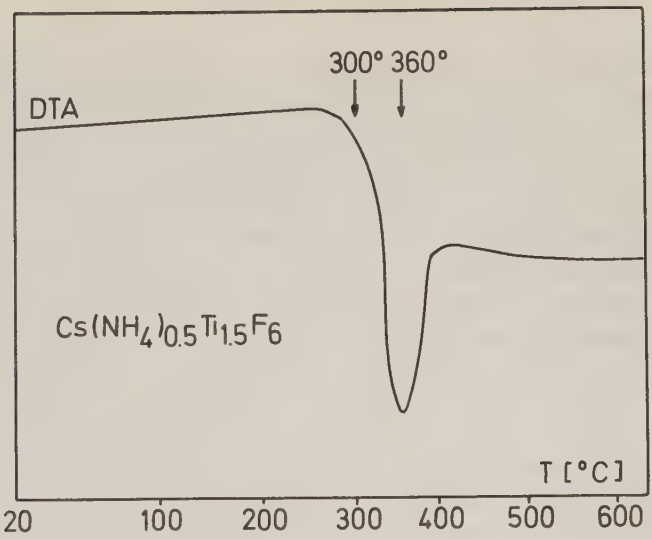


Abb. 3. 1 Diagramm der Differential-Thermo-Analyse der Verbindung $Cs(NH_4)_{0,5}Ti^{III}_{1,5}F_6$ im Temperaturbereich 20 - 600°C, Aufheizgeschwindigkeit 10°/min, Ar-Atmosphäre

$Cs(NH_4)_{0,5}Ti^{III}_{1,5}F_6$ gezeigt. Im gesamten Meßbereich von 20 - 650°C wird nur ein starker, endothermer Peak beobachtet, der der Abspaltung des Ammoniumfluorids entsprechend der Bruttogleichung

$$2\ Cs(NH_4)_{0,5}Ti_{1,5}F_6 \rightarrow Cs_2Ti_3F_{11} + NH_4F$$

zugeordnet wird. Diese Interpretation wird durch die Gewichtskontrolle der eingesetzten Substanz gestützt, die durch Wägung vor und nach der DTA vorgenommen wurde. Der beobachtete Gewichtsverlust entspricht der Abspaltung einer halben Formeleinheit NH_4F bezogen auf $Cs(NH_4)_{0,5}Ti_{1,5}F_6$. Die Abspaltung beginnt nach der DTA bei 300°C und erreicht ihr Maximum bei 360°C. Sie erfolgt in einem Schritt. Von den in der obigen Gleichung summarisch angeführten Reaktionsprodukten war nicht bekannt, welche Verbindungen sich in dem festen Rückstand '$Cs_2Ti_3F_{11}$' verbergen.

Daher sollte versucht werden, die obige Reaktion in größerem Maßstab kontrolliert durchzuführen und die Reaktionsprodukte nach einer Temperphase bei 650°C röntgenografisch zu charakte-

risieren. Dazu wurde $Cs(NH_4)_{0,5}Ti_{1,5}F_6$ in einem lose mit Deckel verschlossenen Pt-Fingertiegel im Vakuum unter langsamer Temperatursteigerung (50° /h) auf 360°C erhitzt. Sodann wurde die Apparatur mit Argon bespült und mit 100°C/h weiter bis auf 650°C erhitzt. Bei dieser Temperatur sollte die Probe unter ständiger Ar-Spülung 12 h getempert werden. Durch ein schlecht eingestelltes Ventil reichte der Ar-Druck während der Temperns nicht aus, so daß Luft an die Probe gelangen konnte. Dementsprechend war mit der Bildung von Oxidationsprodukten (Ti^{IV}) zu rechnen. Nach dem Abschrecken der Apparatur auf Raumtemperatur wurde dem Tiegel ein inhomogenes, kristallines Produkt entnommen. Unter dem Mikroskop ließen sich deutlich zwei Komponenten unterscheiden: farblose, glasklare Kristalle meist unregelmäßiger Form und intensiv violett gefärbte, teilweise durchscheinende, kleine regelmäßige Oktaeder.

Ein Teil des so erhaltenen Substanzgemisches wurde zerrieben und röntgenografisch untersucht. Das Diffraktogramm zeigte Reflexe, die sehr scharf waren und konnte unter Annahme von zwei kubsichen Komponenten vollständig indiziert werden. Bei der einen Komponente handelt es sich danach um Cs_2TiF_6 (a = 8.96 Å) (32). Bei der anderen Substanz mit a = 10.288(2) Å handelt es sich nach den Auslöschungen und Intensitäten der Reflexe um eine Verbindung mit der Struktur der modifizierten Pyrochlore vom $RbNiCrF_6$-Typ.

Von dem gepulverten Gemisch beider Komponenten wurde zudem ein IR-Spektrum als Nujol-Verreibung aufgenommen. Neben den erwarteten Metall-Fluor-Valenzschwingungen im Bereich 450 - 600 cm^{-1} wurden zusätzliche Schwingungen bei 890cm^{-1} und 940 cm^{-1} beobachtet, die sich Ti^{IV}-O-Valenzschwingungen zuordnen lassen. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die neben Cs_2TiF_6 vorliegende Phase ein Oxidfluorid ist, das wegen der tiefvioletten Farbe außer Ti^{IV} auch Ti^{III} enthalten muß. Eine mit der Pyrochlorstöchiometrie vereinbare Zusammensetzung wäre dann $CsTi^{III}Ti^{IV}O_2F_4$.

Dieser Vorschlag gründet sich auch auf eine Betrachtung des Zusammenhangs zwischen Ionenradien und Gitterkonstanten für

Verbindungen vom Typ $CsMTi^{III}F_6$ mit M : Ti = 1 : 1. Nimmt man an, daß der Ersatz zweier Fluoratome durch Sauerstoff die Gitterkonstante nicht stark beeinflußt, dann sollte sich die Gitterkonstante einer Verbindung $CsTi^{III}Ti^{IV}O_2F_4$ entsprechend dem Radius von Ti(IV) r = 0.605 Å (125/6) gut in die Gerade a = f(r) für die Verbindungen $CsMTiF_6$ einordnen. Diese Gerade ist für M(II) = Zn, Mg, Mn, Fe, Co, Ni schon in Abbildung 2. 1 in Abschnitt 2. dargestellt. Aus ihr ergibt sich ein Wert von a = 10.30 Å, der gut mit dem beobachteten (10.288 Å) übereinstimmt.

Die oben beschriebene Reaktion könnte danach im Sinne einer oxidativen Thermolyse und Hydrolyse von $Cs(NH_4)_{0.5}Ti_{1.5}F_6$ etwa wie folgt verlaufen sein:

$$24\ Cs(NH_4)_{0.5}Ti_{1.5}F_6 + 5\ O_2 + 22\ H_2O \rightarrow 4\ Cs_2TiF_6 + 12\ NH_4F + 16\ CsTi^{III}Ti^{IV}O_2F_4 + 44\ HF$$

Das zur Abschätzung einer Gitterkonstante von $CsTi_2O_2F_4$ angewandte Verfahren wurde zur Ueberprüfung auch noch auf Verbindungen $CsM^{I}_{0.5}Ti^{III}_{1.5}F_6 = Cs(M^{I}_{0.5}Ti^{III}_{0.5})Ti^{III}F_6$ übertragen. Hier ergibt sich ein mittlerer Radius von $r = (r_M I + r_M III)/2$ bei dem auf der Gerade die zugehörige Gitterkonstante abgelesen werden kann. Für die monoklinen Verbindungen mit M^I = Li bzw. Na ergeben sich so fiktive Werte von a = 10.44 bzw. 10.66 Å, die befriedigend mit den Werten (10.40 bzw. 10.65 Å) übereinstimmen, die man aus den beobachteten Volumina (vgl. Tab. 1. 9) berechnet. Dies beweist zugleich die enge strukturelle Verwandtschaft auch der monoklinen Vertreter mit der kubischen $RbNiCrF_6$-Struktur.

Da die als Oxidfluorid $CsTi_2O_2F_4$ angesprochene Substanz in Form guter Einkristalle vorlag, bestand hier die Möglichkeit einer vollständigen röntgenografischen Strukturbestimmung. Diese war wegen der Frage der Verteilung O/F im Anionengitter und der resultierenden Abstände zum Titan von Interesse.

3. 2 Einkristallaufnahmen

Von den violetten Oktaedern wurden einige gut ausgebildete Kristalle unter der Stereolupe ausgelesen und unter dem Polarisationsmikroskop geprüft. Aus der optischen Isotropie - vollständige Auslöschung in allen Stellungen - wurde auf kubische Symmetrie geschlossen. Von einem Oktaeder mit 0.1 mm Kantenlänge wurden Laue- und Precession-Aufnahmen (Zr-gefilterte MoK_α-Strahlung) angefertigt. Die Laue-Aufnahmen bestätigten das Vorhandensein senkrecht aufeinander stehender 4-zähliger Achsen und von dreizähligen Achsen senkrecht zu den Oktaederflächen. Die Precession-Aufnahmen der reziproken Gitterebenen 0kl, 1kl, 2kl ergaben Auslöschungsregeln, die mit denen für ein kubisch flächenzentriertes Gitter (hkl = ggg, uuu) übereinstimmen. Darüberhinaus war für alle Reflexe 0kl die Bedingung k+l = 4n erfüllt. Hinzu kommt, daß systematisch alle Reflexe mit h = 4n, k = 4n, l = 2n (z.B. 442, 446, 842 etc.) auf den Aufnahmen fehlen. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit der für $RbNiCrF_6$ gewählten Raumgruppe Fd3m (9).

3. 3 Diffraktometermessungen

Zur Aufnahme der Reflexintensitäten stand ein automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD 4, Enraf Nonius, zur Verfügung. Gemessen wurde im ω-2ϑ -Modus mit Graphit-monochromatisierter Mo-K_α - Strahlung. Die Meßzeit bestimmte sich innerhalb einer Maximaldauer t = 180 sec nach der Reflexintensität. Die Untergrundmessung efolgte zu beiden Seiten des Reflexes mit einem Viertel der jeweiligen Meßzeit. Die weiteren, die Meßbedingungen charakterisierenden Daten sind im folgenden zusammengefaßt:

Anzahl der gemessenen Reflexe	690
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	134
Meßbreite	2^o
untere Grenze des Meßbereichs	2^o
obere Grenze des Meßbereichs	35^o

h_{min} h_{max}	0 16
k_{min} k_{max}	0 16
l_{min} l_{max}	0 16
Kantenlänge des Oktaeders	0.1 mm
Gitterkonstante a	10.288(2) Å
Volumen der Elementarzelle	1088.91 Å
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	8
röntgenografische Dichte	4.11 g/cm^3
linearer Absorptionskoeffizient	89.98 cm^{-1}

3. 4 Datenreduktion

Die Reduktion der Intensitätsdaten erfolgte in mehreren Stufen. Aus den Diffraktometerdaten wurden mit einer neuen Version des CADLP - Programms (99) die Nettointensitäten und daraus die Lorentz-Polarisations-korrigierten Strukturfaktoren erhalten. Alle weiteren Rechnungen wurden mit dem SHELX-76-Programm (127) an der TR 440 im Rechenzentrum der Uni Marburg durchgeführt. Nach einer Mittelwertbildung der symmetrieäquivalenten Reflexe stand für die weiteren Rechnungen ein Satz von 134 symmetrieunabhängigen Reflexen zur Verfügung.

3. 5 Strukturmodell und Verfeinerung

Nach Gitterkonstante und Auslöschungsregeln kristallisiert das $CsTi^{III}Ti^{IV}O_2F_4$ offensichtlich im $RbNiCrF_6$-Typ (9), der eng mit der Struktur des Pyrochlors $CaNaNb_2O_6F$ (57) verwandt ist.

In der zentrosymmetrischen Aufstellung der Raumgruppe Fd3m (67), die auch für die Pyrochlorstruktur angegeben wird, kommen die folgenden speziellen Punktlagen zur Besetzung mit Atomen in Frage:

$$\left(0,0,0;\quad 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2};\quad \frac{1}{2},0,\frac{1}{2};\quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right);$$

48f) $x,\frac{1}{8},\frac{1}{8};\quad x,\frac{7}{8},\frac{7}{8};\quad \frac{1}{4}-x,\frac{1}{8},\frac{1}{8};\quad \frac{3}{4}-x,\frac{7}{8},\frac{7}{8}$ C

16d) $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2};\quad \frac{1}{2},\frac{1}{4},\frac{1}{4};\quad \frac{1}{4},\frac{1}{2},\frac{1}{4};\quad \frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{2}$

16c) $0,0,0;\quad 0,\frac{1}{4},\frac{1}{4};\quad \frac{1}{4},0,\frac{1}{4};\quad \frac{1}{4},\frac{1}{4},0$

8b) $\pm\left(\frac{3}{8},\frac{3}{8},\frac{3}{8}\right)$ 8a) $\pm\left(\frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{8}\right)$

Im $RbNiCrF_6$-Typ nehmen die Fluoratome die Lage 48f ein, die Ni- und Cr-Atome verteilen sich statistisch auf die Lage 16c und Rb liegt auf der Lage 8b. Wenn der einzig freie Lageparameter x in der 48-zähligen Lage den Wert x = 0.3125 annimmt, dann ergibt sich für die Cr- und Ni-Atome eine unverzerrt oktaedrische Koordination. Die Oktaeder sind dreidimensional über Ekken miteinander verknüpft und bilden ein Raumnetzm das völlig dem Nb_2O_6-Gerüst des Minerals Pyrochlor entspricht.

Auf der Basis dieses Strukturmodells wurde die Struktur von $CsTi^{III}Ti^{IV}O_2F_4$ verfeinert. Dabei wurden die Liganden Sauerstoff und Fluor zwar mit getrennten Atomformfaktoren, aber mit gleichgesetzten Lageparametern und Temperaturfaktoren berücksichtigt. Die entsprechende Bildung eines mittleren Kations für die Titanlagen (16c) erübrigte sich, da die Atomformfaktoren der neutralen Atome (aus den Tabellen von Cromer und Mann (157)) verwendet wurden. Die Dispersionskorrektur wurde nach Cromer und Libermann (33) berücksichtigt.

Im Sinne einer Minimalisierung von $R_w = [\, w(F_o - F_c)^2 / wF_o^2 \,]^{1/2}$ mit Einheitsgewichten w = 1 für alle Reflexe nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden der Lageparameter $x_{F,O}$ und die drei isotropen Temperaturfaktoren aller Atome freigegeben. Nach 5 Rechenzyklen wurde unter Verwendung von Einheitsgewichten (w = 1) R_w = 0.061 erreicht. In der anschließenden anisotropen Verfeinerung sank dieser Wert auf R_w = 0.031, nachdem die drei stärksten Reflexe, für die sich stets $|F_c| > |F_o|$ ergab, herausgenommen worden waren. Dieser Hinweis

auf eine Extiktionsschädigung veranlasste zu einer empirischen Extintionskorrektur nach $F_c' = F_c(1 - xF_c^2/\sin\ )$, wobei x zu 1.10^{-7} verfeinert wurde. Dabei wurde mit allen 134 symmetrieunabhängigen Reflexen ein $R_w = 0.028$ erreicht.

Aufgrund des kleinen Wertes von $\mu \cdot r = 89.98\ cm^{-1}.0.01\ cm = 0.89$ wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet. Der Versuch, die Stöchiometrie für das Sauerstoff-Fluor-Verhältnis zu verfeinern, sowie die getrennte Verfeinerung der x - Werte von Sauerstoff und Fluor schlug aufgrund starker Korrelationen fehl. In Tabelle 3. 1 sind die resultierenden Atomparameter für $CsTi^{III}Ti^{IV}O_2F_4$ angeführt, die Werte, für die keine Standardabweichung angegeben wird, wurden nicht verfeinert, weil sie auf speziellen Lagen liegen.

Die beobachteten (F_o) und berechneten Strukturfaktoren (F_c) für $CsTi^{III}Ti^{IV}O_2F_4$ werden im experimentellen Teil angegeben.

3. 6 Diskussion

3. 6. 1 Oktaederverknüpfung im $RbNiCrF_6$-Typ

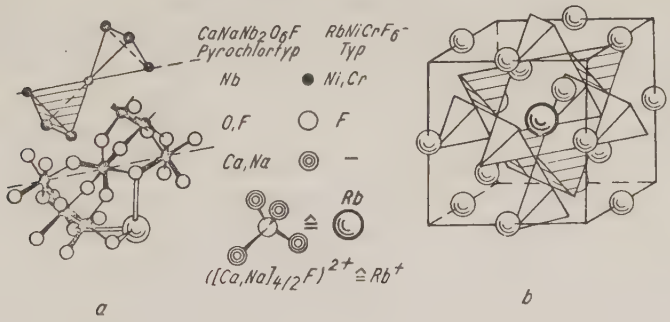
Die Struktur des $RbNiCrF_6$-Typs ist in Abbildung 3. 2 wiedergegeben. In ihr liegt dasselbe Oktaedernetz M_2X_6 wie in der Pyrochlorstruktur vor, in dem die Oktaeder entsprechend $^3[MX_{6/2}]$ dreidimensional unendlich über Ecken miteinander verknüpft sind. Die kleinste räumliche Einheit der Oktaederverknüpfung wird im $RbNiCrF_6$-Typ aus 4 Oktaedern gebildet, deren Zentren ein reguläres Tetraeder darstellen. Diese Anordnung erlaubt keine lineare Oktaederverknüpfung und bedingt eine stärkere Winkelung in den M - F - M-Brücken. Beim speziellen Wert von x = 0.3125 für den Fluorparameter sind die Oktaeder unverzerrt, der Winkel M - F - M beträgt dann 141.1°.

Vier der erwähnten Einheiten verknüpfender Oktaeder befinden sich in der kubischen Elementarzelle und sind dort ihrerseits in Form eines größeren Tetraeders angeordnet. Die verbleiben-

benden Hohlräume im Gitter werden von den Alkaliionen aufgefüllt, die damit zugleich das ganze Oktaederskelett stützen.

3. 6. 2 Atomabstände und Winkel

In Tabelle 3. 2 sind die Atomabstände und Winkel zusammengestellt, die sich für $CsTi^{III}Ti^{IV}O_2F_4$ mit den in Tabelle 3. 1 angegebenen Atomparametern errechnen.



a) Die dreidimensionale Verknüpfung der MX_6-Oktaeder zu tetraedrischen Baugruppen
b) Die Anordnung der tetraedrischen Baugruppen in der Elementarzelle zu einem dreidimensionalen M_2X_6-Netz. (Der Ursprung der Zelle ist gegenüber den in Tab. 1 und 2 angegebenen Punktkoordinaten um 1/8, 1/8, 1/8 verschoben.)

Abb. 3. 2 Die Struktur des $RbNiCrF_6$-Typs und ihre Beziehung zur Pyrochlorstrukur

Abstände		Winkel	
Ti - X	1.935(1) Å	Ti - X - Ti	140.08°
Cs - X	3.198(1) Å (6x)	X - Ti- X	89.3°
	3.691(1) Å (12x)		90.7°
X - X	2.720(1) Å (6x)		
	2.752(4) Å (6x)		

X = Anion, 1/3 O + 2/3 F

Tab. 3. 2 Atomabstände und Winkel in $CsTi^{III}Ti^{IV}O_2F_4$

Der gefundene Abstand Ti - X = 1.935(1) Å stimmt gut mit dem Wert von 1.940 Å überein, der sich als Summe der effektiven Radien ergibt. Dabei sind für O^{2-} und F^- die für die KZ 2 angegebenen Werte $r_O{}^{2-}$ = 1.35 und $r_F{}^{2-}$ = 1.28 Å, für Ti^{3+} und Ti^{4+} die für die KZ 6 gemachten Angaben $r_{Ti}{}^{3+}$ = 0.67 und $r_{Ti}{}^{4+}$ = 0.605 Å übernommen worden: $r_X = (r_O{}^{2-} + 2r_F{}^-)/3$ = 1.303 Å, $\bar{r}_{Ti}$ = 0.637 Å, $\bar{r}_{Ti} + r_X$ = 1.940 Å. Diese Ergebnisse stützen ebenfalls die Annahme über die Stöchiometrie der Verbindung.

Die Cs-Atome weisen die hohe Koordinationszahl 18 auf, die sich aus einer ersten - oktaedrischen - Koordinationssphäre mit 6 Anionen (Cs - X = 3.198 Å) und einer zweiten mit 12 Anionen (Cs - X = 3.691 Å) zusammensetzt. Der große mittlere Abstand Cs - X 3.526 Å ist für Verbindungen mit $RbNiCrF_6$-Struktur typisch und veranschaulicht die Weiträumigkeit ihres Oktaedergerüsts.

Die TiX_6-Oktaeder sind schwach trigonal verzerrt (Punktsymmetrie $\bar{3}$m). Entsprechend den geringfügig von 90° abweichenden Oktaederwinkeln (89.3, 90.7°) spalten auch die X - X - Abstände etwas auf (2.720/2.752 Å). Der Brükkenwinkel Ti - X - Ti beträgt 140.1°.

Die Zugehörigkeit des $CsTi^{III}Ti^{IV}O_2F_4$ zum kubischen $RbNiCrF_6$-Typ, wie sie durch die Einkristalluntersuchung bestätigt wurde, ist nicht überraschend. Eine große Anzahl von Verbindungen unterschiedlicher Ionenkombinationen mit der allgemeinen Stöchiometrie AM_2X_6 wurden in diesem Strukturtyp bereits beschrieben, insbesondere auch Oxidfluoride (X = O, F) (7). Eine interessante Frage stellt sich nach möglichen Ordnungsvarianten dieser Struktur. Sie wären durch einen Uebergang von der statistischen Verteilung der Metallionen (M) auf der Position 16c in eine geordnete Verteilung oder bei Oxidfluoriden durch Aufspaltung der Anionenabstände denkbar. Solche Ordnungsvarianten sollten sich durch zusätzliche Ueberstrukturreflexe und/oder kleine Zellverzerrungen zu erkennen geben.

Die kubische Symmetrie für $CsTi_2O_2F_4$ wird aber nicht verletzt, wofür auch die optische Isotropie ein empfindlicher Beleg ist. Ordnungsvarianten innerhalb der kubischen Symmetrie sind aber wegen des praktisch gleichen Streuvermögens von Ti^{3+}/Ti^{4+} einerseits und O^{2-}/F^- andererseits auf röntgenografischem Wege nicht erkennbar. Die Frage muß also offen bleiben, ob es sich um eine geordnete oder "statistische" Struktur des vorliegenden Oxidfluorids handelt.

4. Strukturelle und magnetische Untersuchungen an Uebergangsmetallcyaniden vom Typ $CsM^{II}M^{III}(CN)_6$

4. 1 Problemstellung

Unter dem Aspekt optimaler σ - Superaustauschwechselwirkungen sind Uebergangsmetallverbindungen mit linearen Verbrückungen M - X - M magnetisch besonders interessant. Solche Systeme liegen bei Fluoriden in den Perovskiten $A^IM^{II}F_3$ vor. Die Existenz von Oxoperovskiten wie $Na_{0.5}WO_3$ aus der Reihe der Wolframbronzen (158,159) zeigt, daß bei Oxiden auch Lücken im A-Ionengitter dieser Struktur auftreten können. Der Versuch, entsprechende Fluoride zu synthetisieren, führte zur Entdeckung der $Rb_{0.5}(Ni_{0.5}Cr_{0.5})F_3$ = $RbNiCrF_6$-Struktur. Sie ist jedoch nicht mehr mit der Perovskit-, sondern stattdessen mit der Pyrochlorstruktur verwandt, in der die M - X - M -Brücken von 180° auf ca. 140° eingeknickt sind.

Widerstand gegen solches Einknicken ist z. von mehrfachbindungsverstärkten zweiatomigen Brückenliganden wie dem Cyanidion, -C≡ N - , zu erwarten. Seit den Untersuchungen von Keggin und Miles (84) an den Eisencyanoverbindungen ist auch bekannt, daß Uebergangsmetallcyanide perovskitartige Gerüste dreidimensional über lineare Cyano-Brücken verknüpfter Metallatome bilden können. Diese Eigenschaft sollte hier an Verbindungen $CsM^{II}M^{III}(CN)_6$ untersucht wer-

den, wobei im Zusammenhang mit der Struktur auch der Magnetismus interessiert. Zumindest bei Uebergangsmetall-Ionen mit ungerader Elektronenzahl wären auch bei low-spin-Verhalten noch 180° - Superaustauschwechselwirkungen über die CN-Brücken denkbar.

Bisher gibt es nur wenige Hinweise auf magnetische Kopplungen über die CN-Brücke (21, 161). Bekannt sind aber antiferromagnetische Wechselwirkungen von Salzen des $[IrCl_6]^{2-}$ (58,136), die mit einem Superaustausch über zwei Cl^- - Ionen erklärt werden

und darauf hindeuten, daß magnetische Kopplungen nicht nur über einzelne Ionen (F^-, O^{2-}) stattfinden können. Auch die koppelnde Wirkung komplexer diamagnetischer Gruppen wie WO_6^{6-} in Elpasolithen $A_2^{II}M^{II}WO_6$ ist in der Literatur (20) beschrieben.

4. 2 Untersuchungen an den Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$ mit M^{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg

4. 2. 1 Darstellung und Analysen der Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$

Die Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$ wurden aus wässrigen Lösungen von $Cs_3Co(CN)_6$ und den entsprechenden Metallchloriden bzw. -Sulfaten erhalten:

$$Cs_3Co(CN)_6 + M^{II}Cl_2 \rightarrow CsM^{II}Co(CN)_6 + 2\ CsCl$$

Einige Produkte waren sehr empfindlich gegen feuchte Luft, indem sie nach Trocknung schnell wieder H_2O aufnahmen. Dieser Vorgang ließ sich IR-spektroskopisch, am Beispiel des $CsCo^{II}Co(CN)_6$ auch durch Farbänderung des Präparates von

rosa (wasserhaltig) nach blau (wasserfrei),verfolgen. Die Reinheitskontrolle der Produkte erfolgte analytisch durch die Bestimmung der C- und N-Werte (zentrale Routineanalytik des FB Chemie) und durch die komplexometrische und gravimetrische Bestimmung von Co. Die Abwesenheit von H_2O in den getrockneten Präparaten wurde IR-spektroskopisch geprüft, die Einheitlichkeit der Produkte durch Röntgenpulveraufnahmen. Zusätzlich wurden die Dichten pyknometrisch bestimmt. In Tabelle 4. 1 sind die Analysenergebnisse angegeben, die Farben der Verbindungen beziehen sich auf die wasserfreien Verbindungen.

Verbindung	Mol. Gew.	Farbe	%C ber.	%C gef.	%N ber.	%N gef.	%Co ber.	%Co gef.
$CsMnCo(CN)_6$	402.73	weiß	17.87	17.8	20.85	21.0	14.63	14.5
$CsFeCo(CN)_6$	403.67	dunkel-violett	17.83	18.1	20.80	20.8	14.59	14.7
$CsCoCo(CN)_6$	406.76	blau	17.70	17.5	20.65	21.0	28.97	29.2
$CsNiCo(CN)_6$	406.54	hellblau	17.71	17.7	20.66	20.5	14.49	14.1
$CsCuCo(CN)_6$	411.37	grüngrau	17.50	17.6	20.41	20.9	14.32	14.2
$CsZnCo(CN)_6$	413.20	weiß	17.42	17.5	20.32	19.9	14.26	14.3
$CsMgCo(CN)_6$	372.14	weiß	19.32	19.4	22.57	22.2	15.83	15.4

Tab. 4. 1 Analysenergebnisse der Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$

4. 2. 2 Röntgenografische Untersuchungen

Mit Ausnahme der Cu(II)-Verbindung lassen sich die Röntgendiffraktogramme der Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$ kubisch flächenzentriert mit $a \approx 10.3$ Å indizieren. Für die Verbindungen $CsMgCo(CN)_6$, $CsZnCo(CN)_6$ und $CsMnCo(CN)_6$ wurden Reflexe mit hkl = ggg und hkl = uuu gefunden, für $CsFeCo(CN)_6$, $CsCoCo(CN)_6$ und $CsNiCo(CN)_6$ nur Reflexe mit geraden Indizes für hkl. Je nach Präparationsbedingungen käßt sich $CsMnCo(CN)_6$ mit hkl = ggg und uuu (langsame Fällung) oder mit hkl = ggg (schnelle Fällung erhalten. Die Gitterkonstante ändert sich bei beiden Proben nicht, außer daß sie bei den hkl = ggg natürlich halbiert werden kann. Das $CsCuCo(CN)_6$ läßt sich tetragonal mit a = 10.047 und c = 10.904 Å indizieren. Die Verwandtschaft mit den kubi-

Tabelle 4. 2 Röntgeninterferenzen der Verbindung $CsZnCo(CN)_6$, CuK_α - Strahlung
a = 10.336(1)

h	k	l	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int(rel)	d_{obs}
2	0	0	17.18	17.15	11	5.161
2	2	0	24.35	24.35	100	3.655
3	1	1	28.67	28.64	17	3.114
2	2	2	29.98	29.94	9	2.980
4	0	0	34.72	34.71	50	2.584
3	3	1	37.95	37.94	6	2.371
4	2	2	42.85	42.86	23	2.110
5	1	1	45.60	45.60	6	1.989
4	4	0	49.88	49.90	19	1.828
5	3	1	52.43	52.36	3	1.745
6	2	0	56.26	56.28	15	1.635
4	4	4	62.20	62.22	4	1.492
6	4	2	67.83	67.85	12	1.382

Tabelle 4. 3 Röntgeninterferenzen der Verbindung $CsCuCo(CN)_6$, CuK_α - Strahlung
a = 10.047(3) Å, c = 10.904(6) Å
c/a = 1.085

h	k	l	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int(rel)	d_{obs}
1	1	1	14.85	14.88	40	5.965
0	0	2	16.25	16.25	9	5.454
2	0	0	17.65	17.65	17	5.024
0	2	2	24.10	24.09	100	3.692
2	2	0	24.90	25.07	58	3.577
1	1	3	27.55	27.56	10	3.237
1	3	1	29.30	29.28	21	3.048
2	2	2	30.05	30.02	22	2.973
0	0	4	32.85	32.85	28	2.726
4	0	0	35.75	35.75	58	2.511
1	3	3	37.50	37.60	10	2.398
3	3	1	38.90	38.92	8	2.315
2	2	4	41.80	41.77	12	2.161
4	2	2	43.55	43.57	28	2.079
3	3	3	45.70	45.72	4	1.985
5	1	1	46.90	46.85	4	1.937
4	0	4	49.30	49.33	18	1.848
4	4	0	51.45	51.45	12	1.776
2	0	6	53.60	53.62	11	1.717
6	0	2	57.65	57.58	12	1.599
6	2	0	58.04	58.06	11	1.589
4	4	4	62.35	62.40	5	1.489
4	2	6	66.20	66.13	5	1.412

schen Verbindungen ist relativ eng indem sich alle Reflexe der tetragonalen Verbindung aus der Aufspaltung der beobachteten kubischen Reflexe hkl = ggg, uuu herleiten lassen. In Tabelle 4. 2 ist die Indizierung am Beispiel von $CsZnCo(CN)_6$ angegeben. Die hkl- und Intensitätsabfolge gilt entsprechend für die anderen Verbindungen mit der genannten Einschränkung für die Verbindungen mit M^{II} = Fe, Co, Ni. In Tabelle 4. 3 ist die tetragonale Indizierung von $CsCuCo(CN)_6$ aufgeführt. Eine Uebersicht der Zellparameter und Dichten gibt Tabelle 4. 4 . Der Vergleich von wasserhaltigen und wasserfreien Produkten zeigte keinen Unterschied in den Gitterkonstanten. Die in dieser Arbeit gefundenen Gitterkonstanten der zum größten Teil erstmals präparierten Cäsiumverbindungen liegen zwischen 0.03 und 0.1 Å über den Werten, die für die analogen K-Verbindungen angegeben werden (71). Nur für die Ni-Verbindungen kehrt sich die Reihenfolge um (Δ_a = 0.02 Å). Im Gegensatz zur Cäsiumverbindung dieser Arbeit beschreiben die Autoren das $KCuCo(CN)_6$ ebenfalls kubisch.

Verbindung	Gitterkonstante [Å]	Volumen der Elementarz. [Å^3]	Anzahl d. Formeleinh. pro EZ	Dichte pyk. [g/cm^3]	Dichte röntg. [g/cm^3]
$CsMnCo(CN)_6$	10.494(1)	1155.6	4	2.29	2.31
$CsFeCo(CN)_6$*	10.361(1)	1112.2	4	2.40	2.41
$CsCoCo(CN)_6$*	10.264(3)	1081.3	4	2.47	2.50
$CsNiCo(CN)_6$*	10.195(2)	1059.6	4	2.56	2.55
$CsCuCo(CN)_6$	a=10.047(3) c=10.904(6)	1100,6	4	2.46	2.48
$CsZnCo(CN)_6$	10.336(1)	1104.2	4	2.48	2.48
$CsMgCo(CN)_6$	10.388(2)	1120.9	4	2.24	2.21

* Da nur ggg-Reflexe beobachtet, auch mit halbierter Gitterkonstante zu indizieren

Tab. 4. 4 Zusammenfassung der Zellparameter und Dichten der Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$

4. 2. 2. 1 Zusammenhang zwischen Ionenradien (M^{II}) und Zellvolumen bei den Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$

In Abbildung 4. 1 sind die Ionenradien der M^{II} - Ionen (125) gegen das Volumen der Elementarzelle pro Formeleinheit aufgetragen.

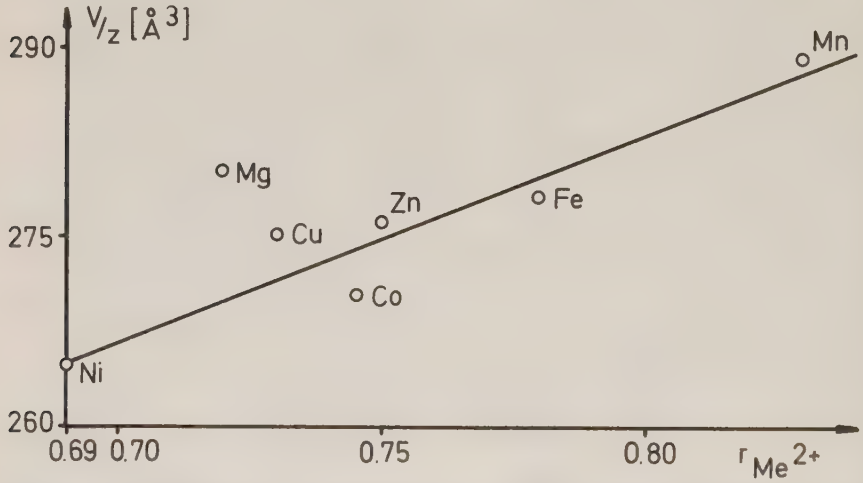


Abb. 4. 1 Zusammenhang zwischen r_M2+ und V/z bei den Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$

Bei dieser Art der Auftragung sind die im Vergleich zu Fluoriden und Oxiden bei den Cyaniden verstärkt auftretenden kovalenten Bindungsanteile in den effektiven Radien nicht berücksichtigt. Näherungsweise lassen sich daher stärkere Abweichungen von der Geraden, die durch ein kleinstes-Quadrate-Verfahren (ohne Berücksichtigung der Mg-Verbindung) ermittelt wurde, als ein relatives Maß für die kovalenten Bindungsanteile innerhalb der Serie $CsM^{II}Co(CN)_6$ betrachten.

Bezogen auf die Ausgleichsgerade fällt auf, daß die Ionen Cu^{2+} (d^9) und Zn^{2+} (d^{10}) bei größeren Volumina liegen und damit zu groß erscheinen. Ihre σ - Akzeptorfähigkeit ist wegen der stärkeren Besetzung ihrer e_g - Orbitale im Vergleich zu den anderen Ionen offenbar herabgesetzt. Umgekehrt erscheinen die Ionen

Co^{2+} (d^7) und Fe^{2+} (d^6), deren high-spin Zustand durch die später erläuterten magnetischen Messungen belegt ist, zu klein. Dies weist auf eine durch stärkere Bindung bewirkte Abstandsverkürzung hin, die wohl durch einen stärkeren π - Donoreffekt zustandekommt. Dazu sind offenbar die zwischen Halb- und Vollbesetzung stehenden Konfigurationen t_{2g}^5 (Co^{2+}) und t_{2g}^4 (Fe^{2+}) besser in der Lage, als die Ionen mit halb - bzw. vollbesetzten t_{2g}-Orbitalen. Da das Mg^{2+} wegen fehlender d-Schale weder zusätzliche σ- noch π-Bindungen ausbilden kann, ist es plausibel, daß es besonders weit von der Bezugsgeraden entfernt liegt und viel zu groß erscheint. Umgekehrt lassen sich auf die Mg-Bindungslänge bezogen Kovalenzverkürzungen von 0.04 - 0.08 Å für die anderen Ionen abschätzen.

4. 2. 3 IR-Spektroskopische Messungen

Zur Ergänzung der röntgenografisch erhaltenen Informationen über die Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$ wurden deren IR-Spektren in Form von Nujol-Verreibungen im Bereich 4000 - 250 cm^{-1} aufgenommen.

Die Symmetrie eines komplexen Ions kann durch interionische Wechselwirkungen im Gitter erniedrigt werden. Ein solcher Wechsel sollte sich in der vollständigen oder teilweisen Aufhebung der Entartung entsprechender IR-Banden und damit deren Aufspaltung zu erkennen geben. Von besonderem Interesse sind dabei die einzigen im kubischen Fall (O_h) am Oktaeder im IR beobachtbaren $B_a$nden der Rasse F_{1u}, die der antisymmetrischen C-N-Valenzschwingung, sowie der antisymmetrischen M^{III}-CN-Valenzschwingung und Deformationsschwingung zuzuordnen sind. Weitere Schwingungen, etwa die M^{II} - N- Schwingung (F_{1u}), sind erst unterhalb des vermessenen Bereichs zu erwarten.

Als Modellsubstanz für kubische Symmetrie (O_h) am Co(III)-Ion kann das $Cs_2LiCo(CN)_6$ dienen, für das Einkristall-Strukturuntersuchungen eine flächenzentrierte kubische Elementarzelle (Fm3m) mit idealer Oktaederkoordination am Co(III) ergeben haben (4,140). Die IR-aktive ν_{as}-C-N-Schwingung wird dort unaufgespalten bei

2142 cm^{-1} gefunden, die ν_{as}-Co-CN bei 492 cm^{-1} (141). Im Gegensatz dazu wird beim dimorphen $K_3Co(CN)_6$, das monoklin bzw. orthorhombisch kristallisiert (17,106,25,148), eine geringe Aufspaltung der ν_{as} - C-N-Bande gefunden (ν_{as}-C-N: 2128, 2131 cm^{-1}, ν_{as}-Co-CN: 416 cm^{-1}) (80,81). In Tabelle 4. 5 sind die Bandenlagen und Zuordnungen, die sich an den Literaturangaben (4,140) orientieren aufgeführt.

Verbindung	ν_{as}-C-N [cm^{-1}]	ν_{as}-Co-CN [cm^{-1}]
$CsMnCo(CN)_6$	2165	445
$CsFeCo(CN)_6$	2170	455
$CsCoCo(CN)_6$	2175	455
$CsNiCo(CN)_6$	2180	455
$CsZnCo(CN)_6$	2170	445
$CsMgCo(CN)_6$	2170	465
$CsCuCo(CN)_6$	2200	583(δ-Co-CN)
	2165	
	2140 ssch } ν_{as} ^{13}CN	495 } ν_{as}-Co-CN
	2120 ssch	478
		453
		438
		295 } ν_{as}-Cu-NC
		265

ssch = sehr schwach

Tabelle 4. 5 Bandenlagen und Zuordnungen der IR-Spektren der Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$

Bis auf das $CsCuco(CN)_6$ werden bei allen Verbindungen nur zwei starke Banden beobachtet, die ν_{as} - C-N-Schwingung bei ca. 2170 cm^{-1} und die ν_{as}-M^{II}-CN-Schwingung bei ca. 450 cm^{-1}.

Der Vergleich mit den entsprechenden Daten von $K_3Co(CN)_6$ und $Cs_2LiCo(CN)_6$ zeigt eine signifikant höhere Lage der ν_{as}-C-N-

Schwingung in den Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$. Dows et. al. (38) konnten zeigen, daß diese Verschiebung der ν_{as}-C-N-Banden zu höheren Wellenzahlen typisch für verbrückende Cyanogruppen ist, wie sie danach in den Cyaniden $CsM^{II}Co(CN)_6$ in Form der Sequenz M^{II} - N - C -Co^{III} anzunehmen sind. Die antisymmetrische Co-CN-Valenzschwingung wird ebenfalls um ca. 30 Wellenzahlen höher gefunden als im $Cs_2LiCo(CN)_6$. Dieser Befund kann als Hinweis auf den nicht zu vernachlässigenden Einfluß des Koordinationspartners am N-Ende des CN-Liganden auf das Bindungsgeschehen am C-Ende gewertet werden. Die Verschiebung der ν_{as}-Mg-CN-schwingung um 10 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen läßt sich über die geringere Masse des Mg^{2+} deuten.

Für das $CsCuCo(CN)_6$ wird ein wesentlich bandenreicheres IR-Spektrum gefunden. Der Verlust der kubischen Symmetrie dieser Verbindung drückt sich in der Aufspaltung der ν_{as}-C-N-Schwingung in zwei starke Banden aus. Die beiden sehr schwachen Sateliten bei 2140 und 2120 cm^{-1} werden den ν_{as}-^{13}C-N-Bindungen zugeordnet. Die Banden bei 583 cm^{-1} liegt im Bereich der M^{III}-CN-Deformationsschwingungen. Die Zunahme der Bandenzahl im Co-CN-Valenzschwingungsbereich zeigt einen Verlust der O_h-Symmetrie auch am Co^{3+}-Ion an. Eine vollständige Zuordnung der Banden ist nicht möglich, da nur bis 250 cm^{-1} gemessen wurde und so z. B. etwa auftretende Interkombinationen von Banden aus dem FIR-Bereich nicht erkannt werden.

4. 2. 4 Magnetische Untersuchungen

Abbildung 4. 2 zeigt die Temperaturverläufe der reziproken Molsuszeptibilitäten der Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$. Alle Verbindungen lassen sich für T 20 K als Geraden entsprechend dem Curie-Weiss-Gesetz darstellen. Im Bereich 4.5 - 20 K findet sich ein leichtes Abknicken im Sinne verminderter Steigung, ein Befund, der beim $CsCuCo(CN)_6$ am ausgeprägtesten ist. Ein Ordnungspunkt wird in keinem Fall beobachtet. Naturgemäß vermindert sich mit zunehmender Zahl der ungepaarten Elektronen auch die Steigung der Kurven von Cu(II) bis zum Mn(II). In

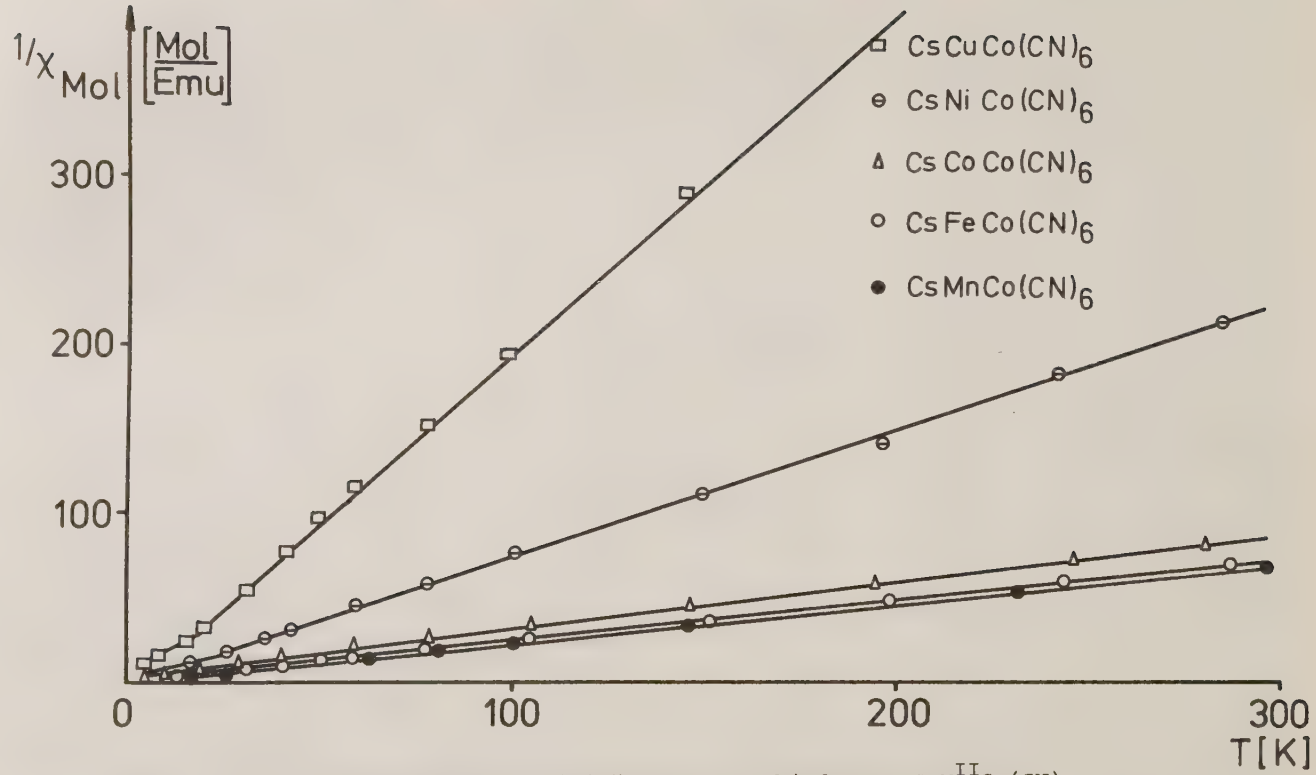


Abb. 4. 2 Reziproke Molsuszeptibilitäten der Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Tabelle 4. 6 sind die Parameter der Curie-Weiss-Auswertung, die spin-only-Werte für high spin M^{II} - low spin Co^{III} ist diamagnetisch - , sowie die effektiven Momente der Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$ bei Raumtemperatur angegeben. Feldstärkeabhängigkeiten der Suszeptibilitäten konnten im gesamten Meßbereich nicht gefunden werden.

Verbindung	$d^n_{M^{2+}}$	$/u_{CW}$ [B.M.]	θ [K]	$/u_{s.o.}$ [B.M.]	$/u_{eff,292}$ [B.M.]
$CsMnCo(CN)_6$	5	5.86	0.14	5.91	5.86
$CsFeCo(CN)_6$	6	5.78	-2.3	4.90	5.73
$CsCoCo(CN)_6$	7	5.44	-18.4	3.87	5.30
$CsNiCo(CN)_6$	8	3.31	-1.2	2.83	3.29
$CsCuCo(CN)_6$	9	1.98	3.0	1.73	1.96

Tab. 4. 5 Zusammenfassung der magnetischen Daten der Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$

In Abbildung 4. 3 werden die Temperaturabhängigkeiten der effektiven magnetischen Momente gezeigt. Im Bereich von 20 - 300 K sind die $/u_{eff}$ - Werte entsprechend der Abweichung von $\theta = 0$ nahezu temperaturunabhängig. Für T<20 K fallen sie etwas stärker ab. Lediglich $CsCoCo(CN)_6$ zeigt eine Temperaturabhängigkeit für $/u_{eff}$ in einem ausgedehnterem Gebiet. Das hängt mit der Wirkung seines Bahnbeitrags zusammen, der ja bei dieser Verbindung auch zur größten Ueberschreitung des spin-only-Moments führt.

Diese Befunde entsprechen der Theorie, nach der für A-Grundterme (high spin Mn^{2+}, Ni^{2+}) und E-Grundterme (Cu^{2+}) des effektive magnetische Moment nur vom Spin-Bahn-Kopplungsparameter (λ) und der Ligandenfeldaufspaltung (10 Dq) abhängt:

$$/u_{eff} = /u_{s.o.} \left(1 - \alpha \frac{\lambda}{10\ Dq}\right)$$

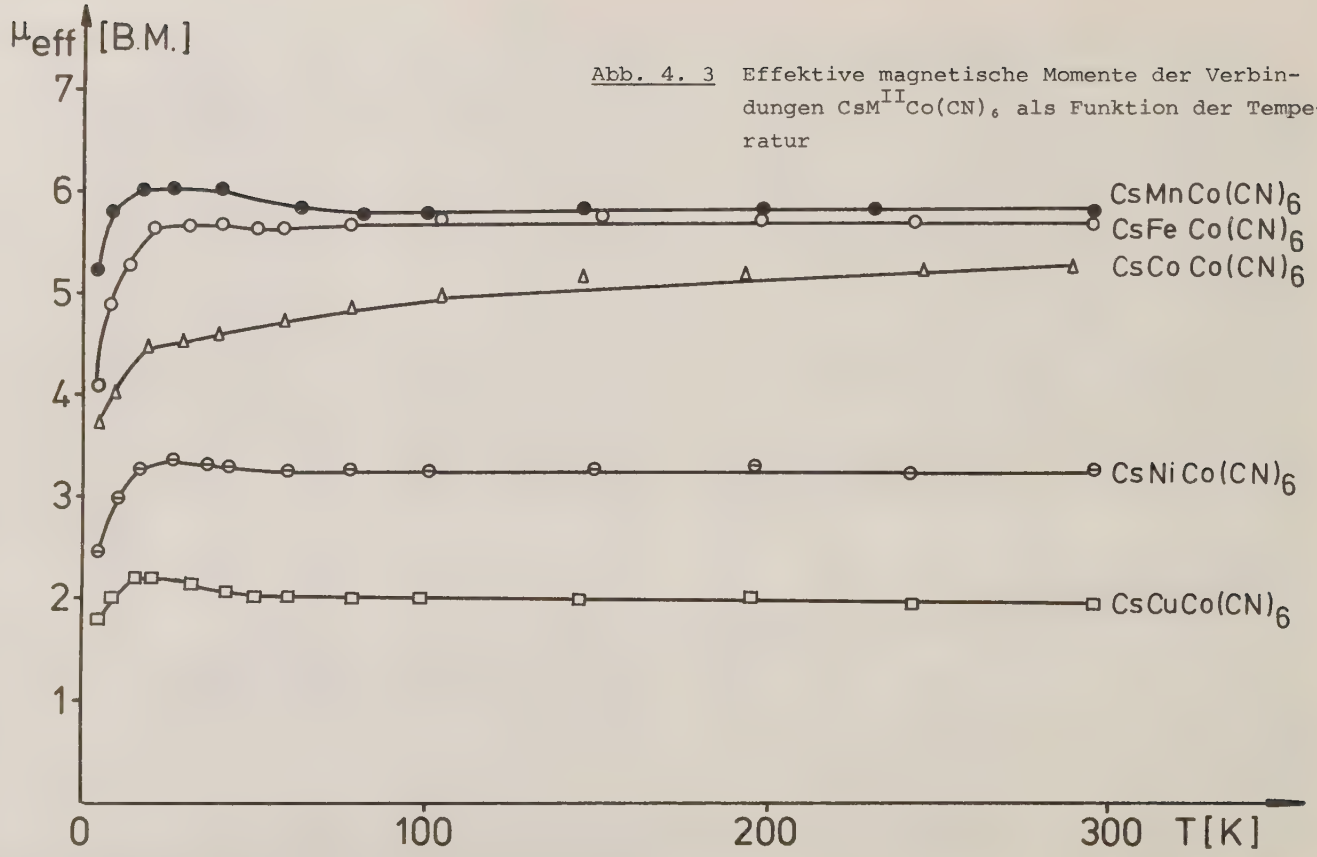


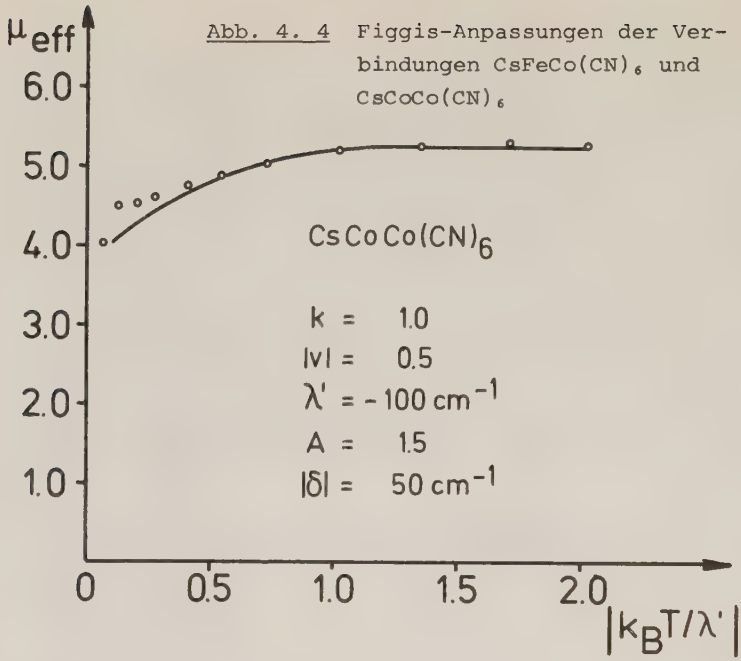
Abb. 4. 3 Effektive magnetische Momente der Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$ als Funktion der Temperatur

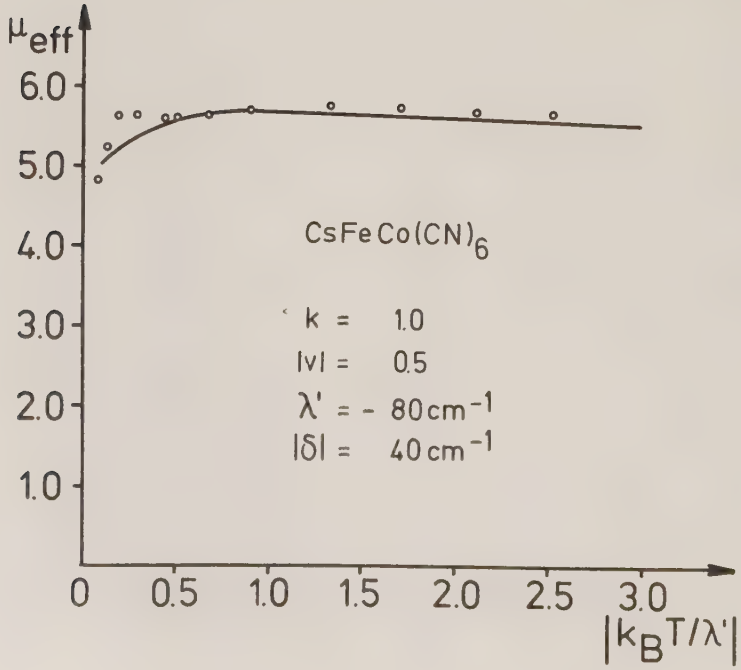
Der Zahlenfaktor α beträgt für einen A_2-Grundterm (Ni^{2+}) 4, für einen E-Grundterm (Cu^{2+}) 2 und für einen A_1-Grundterm (high spin Mn^{2+}) 0 (152). Für weniger als halbbesetzte Schalen gilt $\lambda > 0$, für mehr als halbbesetzte Schalen $\lambda < 0$. Die beobachteten magnetischen Momente sollten demnach mit Ausnahme der Mn^{2+}- Verbindung für alle hier gemessenen Verbindungen größer als die spin-only-Werte sein. Dies wird durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt. Während aber die erhöhten Momente der Ni(II)- und Cu(II)-Verbindung mit der obigen Gleichung befriedigend reproduziert werden können, muß zur Erklärung der größeren Abweichungen für die Fe(II)- und Co(II)-Verbindungen auf die besonderen Verhältnisse wegen der dort vorliegenden T-Grundterme eingegangen werden.

4. 2. 4. 1 Auswertung der magnetischen Messungen für T-Grundterme in einem axialsymmetrischen Kristallfeld

Für T-Terme ist von vornherein ein Bahnmoment zu erwarten. Das Problem ist, daß die Bahnentartung nie voll ausgebildet ist, weil durch Spin-Bahn-Kopplung (λ) eine Multiplett-Aufspaltung des Grundtermes eintritt. Dadurch werden die Bahnmomente teilweise unterdrückt, und das verbleibende Moment wird temperaturabhängig. Eine zusätzliche Komplikation tritt durch das Auftreten axialer Komponenten des Kristallfeldes auf, die sich in einer Störung der kubischen Symmetrie z.B. einer tetragonalen Deformation der Oktaederkoordination bemerkbar machen. Eine tetragonale Feldkomponente (δ) führt zu einer Aufspaltung des Grundzustandes, deren Größe über eine Auswertung nach (44) für einen $^5T_2$ (Fe^{2+})- und nach (45) für einen $^4T_1$ - Term (Co^{2+}) bestimmt werden kann. Die effektiven magnetischen Momente lassen sich danach als Funktion von v, k, und λ' für einen $^5T_2$-Term angeben. Durch den Orbitalreduktionsfaktor k(136, 59) wird berücksichtigt, daß bei der Bildung von Molekülorbitalen, an denen Metall-d- und Liganden-p-Orbitale beteiligt sind, eine Reduktion der Bahnmomente der ungepaarten Elektronen im Vergleich zu reinen Metall-d-Orbitalen beobachtet wird. λ' ist die wirksame Spin-

Abb. 4. 4 Figgis-Anpassungen der Verbindungen $CsFeCo(CN)_6$ und $CsCoCo(CN)_6$





Bahn-Kopplungskonstante, für v gilt $v = \delta/\lambda'$ worin δ der axialen Komponente entspricht. Für $^4T_1$-Terme kommt zusätzlich der Faktor $A = (1.5 - c_i^2)/(1 + c_i^2)$ hinzu. Durch diesen Faktor wird die Beimischung von $^3T_1(P)$ zu dem $^3T_1(F)$-Grundterm berücksichtigt. Für $c_i = 0$ (A = 1.5) liegt ein schwaches kubisches Ligandenfeld vor, für $c = -1/2$ ist ein starkes Feld gegeben (A = 1.0). Für einen $^4T_1$ - Term gilt also

$$/^{u}_{eff} = f\left|\frac{k_B \cdot T}{\lambda'}\right|_{v,k,A}$$

k_B = Boltzmann-Konstante

In den genannten Arbeiten (44, 45, 93) sind die $/^{u}_{eff}$ - Werte als Funktion von v, k_BT/λ', k, A tabelliert. Durch Variation der angegebenen Parameter kann eine theoretische Kurve den experimentellen Werten angepaßt werden. Durch dieses Verfahren erhält man neben k und λ' auch δ, die Größe der axialen Komponente.

In Abbildung 4. 4. sind die grafischen Anpassungen der berechneten Werte an die experimentellen Werte $/^{u}_{eff}$ der Verbindungen $CsFeCo(CN)_6$ und $CsCoCo(CN)_6$ dargestellt. Im Bereich von 60 bis 300 K (0.5 bis 3.0 k_BT/λ') ist die Uebereinstimmung relativ gut, unterhalb 60 K weichen die experimentellen Werte um maximal 6 % zu größeren $/^{u}_{eff}$ - Werten ab. Problematisch ist die Frage des Vorzeichens von v, denn die Anpassungen für $v = \pm 0.5$ unterscheiden sich nicht, so daß bei dieser Auswertung offen blieben muß, welches Vorzeichen δ, die axiale Verzerrungskomponente, erhält. In Abbildung 4. 4 sind für v und δ die Absolutwerte angegeben. Während die Anpassung keine Veränderung der k-Werte gegenüber dem freien Ion (k = 1.0) erfordert, sind die resultierenden Spin-Bahn-Kopplungsparameter λ' auf 80 % (Fe) bzw. 58 % (Co) der Werte im freien Ion erniedrigt.

4. 2. 5. 1 LF-Messung an der Verbindung $CsCuCo(CN)_6$

Abweichend von den sonst bei den Cyaniden $CsM^{II}Co(CN)_6$ gefun-

denen kubischen Elementarzellen, zeigt die Kupferverbindung $CsCuCo(CN)_6$ eine tetragonal verzerrte Struktur. Um das Ausmaß dieser auf den Jahn-Teller-Effekt des Cu^{2+} - zurückgeführten Verzerrung näher zu untersuchen, wurden LF- und ESR-Spektren aufgenommen.

Das Termschema für ein Cu^{2+}-Ion im verzerrten Oktaederfeld ist in Abbildung 4. 5 gezeigt.

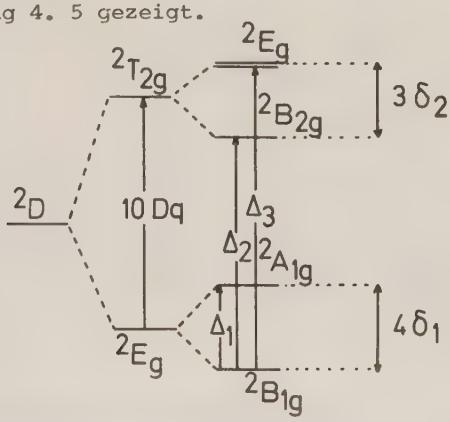


Abb. 4. 5 Termschema für ein Cu^{2+}-Ion im tetragonal geweiteten Oktaederfeld

Der ^2D - Grundzustand spaltet unter dem Einfluß eines oktaedrischen Ligandenfelds in einen energieärmeren ^2E_g- und einen energiereicheren $^2T_{2g}$ - Zustand auf. Eine axiale Komponente in Form einer tetragonalen Weitung führt zu einer weiteren Aufspaltung der Terme ^2E_g in $^2B_{1g}$ und $^2A_{1g}$, sowie $^2T_{2g}$ in $^2B_{2g}$ und ^2E_g. Der Aufspaltung 4 δ_1 des ^2E_g-Zustandes wird die Bande I in Abbildung 4. 6 der Aufspaltung 3 δ_2 des $^2T_{2g}$-Zustandes die Differenz der Banden III und II zugeordnet.

Die Ligandenfeldstärke 10 Dq kann dann nach

$$10\ Dq = III - 1/2\ I - 1/3\ (III - II)$$

berechnet werden.

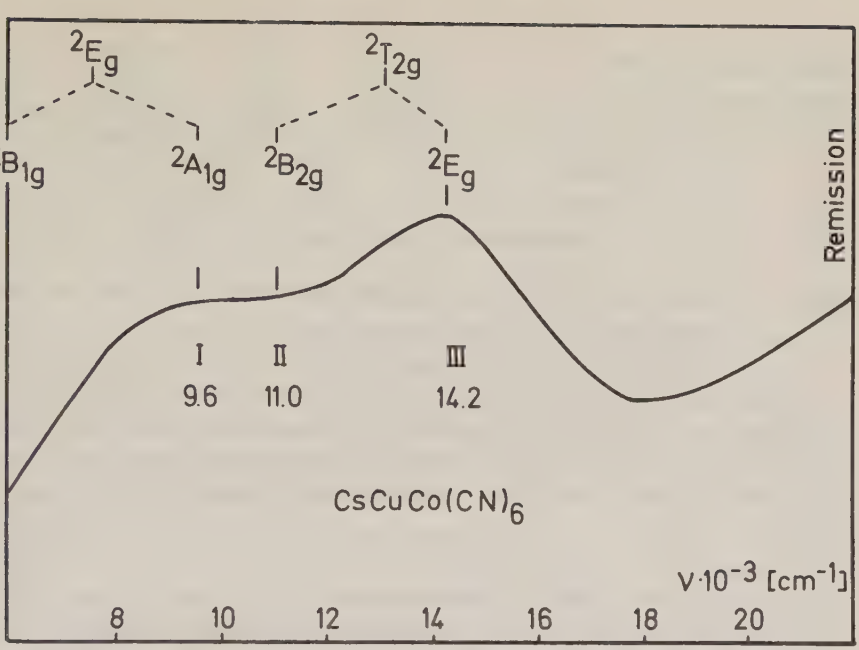


Abb. 4. 6 Ligandenfeldspektrum der Verbindung $CsCuCo(CN)_6$

Abbildung 4. 6 zeigt das LF-Spektrum des $CsCuCo(CN)_6$. Die erwartete Dreibandenstruktur für ein tetragonal-geweitetes CuN_6-Oktaeder ist nicht deutlich ausgeprägt. Dies wird damit erklärt, daß die Banden I und II nahe beieinander liegen, so daß ihre Maxima zu der breiten Schulter bei ca. 10300 cm^{-1} zusammenfließen. In Tabelle 4. 7 sind die beobachteten Uebergänge und deren Zuordnung, sowie die Werte für 4 δ_1, 3 δ_2 und 10 Dq angegeben.

Verbindung	Bande [cm^{-1}]	10 Dq [cm^{-1}]	4 δ_1 [cm^{-1}]	3δ_2 [cm^{-1}]
$CsCuCo(CN)_6$	I 9600	8300	9600	3200
	II 11000			
	III 14200			
K_2CuF_4 (107)	I 7800	7100	7800	2700
	II 9200			
	III 11900			

Fortsetzung von Tab. 4. 7

Verbindung	Bande	10 Dq	4 δ_1	3 δ_2
$CaCuSi_4O_{10}$ (50)	I 18500	5550	18500	3450
	II 12500			
	III 15950			

Tab. 4. 7 Bandenlage und LF-Parameter der Verbindung $CsCuCo(CN)_6$ sowie einiger Vergleichssubstanzen

Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte von K_2CuF_4 (107) und $CaCuSi_4O_{10}$ (50) mit aufgeführt. In diesen Verbindungen ist es auch durch Röntgenstrukturbestimmungen gesichert, daß sich das Cu^{2+}- Ion in einer tetragonal geweiteten Oktaederkoordination befindet (62).

Der Vergleich der Ligandenfeldparameter 10 Dq und der Werte von 4 δ_1 und 3 δ_2 der Verbindung $CsCuCo(CN)_6$ mit den Werten von K_2CuF_4 zeigt, daß sich die N-Koordination auf das Cu^{2+}-Ion ähnlich wie eine F^- - Ligandensphäre auswirkt. Die N-Seite des CN-Ions stellt nach diesem Befund innerhalb der spektroskopischen Reihe einen relativ schwachen, etwas stärkeren Liganden als das F^- - Ion dar. Aus dem Verhältnis von 4 δ_1/3 $\delta_2 \approx 3 : 1$ kann geschlossen werden, daß der σ- den π - Bindungsanteil auch in der Cu-N-Bindung bei weitem überwiegt.

4. 2. 5. 2 ESR - Messung an der Verbindung $CsCuCo(CN)_6$ *)

Wie bereits dargestellt, ist die Oktaederkoordination des Cu^{2+}-Ions aufgrund des Jahn-Teller-Effektes so verzerrt, daß die Bahnentartung aufgehoben wird. Im einfachsten Fall ist das mit einer tetragonalen Stauchung oder Weitung der Oktaeder zu erreichen. Für eine Weitung gelten unter Vernachlässigung von Störtermen höherer Ordnung folgende Beziehungen (60) für den g-Faktor des Defektelektrons der d^9-Konfiguration:

---

*) Frau Dipl. Chem. S. Krause habe ich für die Unterstützung bei der Durchführung der ESR-Messung und deren Interpretation zu danken.

$$g_{||} = g_o + 8\, u_{||}$$

$$g_{\perp} = g_o + 2\, u_{\perp}$$

mit $g = 2.002_3$ und

$$u_{||} = \frac{k^2 . |\lambda_o|}{E_{II}} \qquad u_{\perp} = \frac{k^2 . |\lambda_o|}{E_{III}}$$

k ist der bereits im Zusammenhang mit den magnetischen Messungen erwähnte Orbitalreduktionsfaktor. E_{II} entspricht dem Uebergang $^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$, E_{III} dem von $^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$, die dem LF-Spektrum entnommen werden können. Aus den angeführten Gleichungen ist zu entnehmen, daß für geweitete Oktaeder $g_{||} > 2$ gelten muß.

In Abbildung 4. 7 ist das ESR-Spektrum des $CsCuCo(CN)_6$ wiedergegeben. Es entspricht dem Erwartungsspektrum für tetragonal geweitete CuN_6-Oktaeder mit 2 Signalen für $g_{||}$ und $g_{\perp}$ ohne eine sichtbare orthorhombische Komponente. Die signifikant unterschiedliche Intensität (I) der beiden Signale $I_{g_{\perp}} \gg I_{g_{||}}$ weist auf eine ferrodistortive Ordnung der CuN_6-Oktaeder im Gitter hin, d. h. alle langen Achsen sollten parallel stehen. Mit $|\lambda_o| = 830\ cm^{-1}$ und den Meßwerten $g_{\perp} = 2.07_1$ und $g_{||} = 2.33_3$ ergeben sich $u_{\perp} = 0.034$ und $u_{||} = 0.041$. Mit diesen Werten lassen sich $k_{\perp} = 0.76$ und $k_{||} = 0.73$ berechnen.

Diese beobachteten g-Werte entsprechen etwa den Werten, wie sie auch bei Fluoriden und Oxiden gefunden werden (S0,107). Allerdings liegen die k - Werte um ca. o.1 niedriger als bei Fluoriden, ein Befund der auf stärker kovalente Bindungsanteile bei den CuN_6-Bindungen hinweist. Daß $k_{\perp}$ geringfügig größer als $k_{||}$ gefunden wird ist vernünftig, da in den langen Achsen die Ueberlappungsmöglichkeiten und damit die kovalenten Bindungsanteile etwas geringer sein sollten. Allerdings zeigt die Verbindung $CsCuCo(CN)_6$ keine große Anisotropie der k-Werte.

In Tabelle 4. 8 sind die ESR-Parameter der Verbindung $CsCuCo(CN)_6$ mit den Literaturangaben für einige Fluoride und Oxide zusammengestellt.

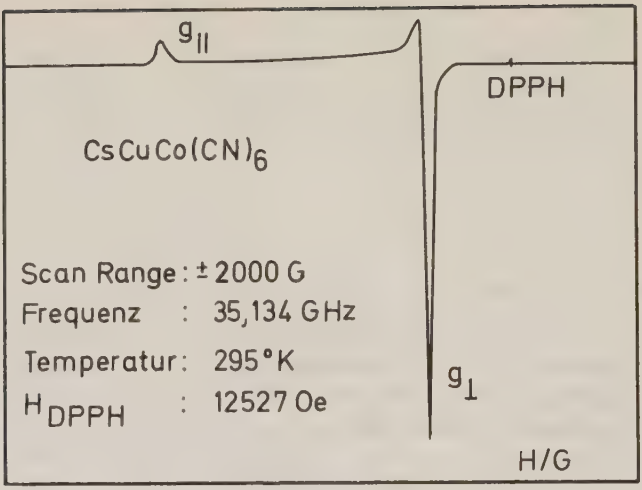


Abb. 4. 7 ESR-Spektrum der Verbindung $CsCuCo(CN)_6$

Verbindung		$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$k_{\parallel}$	$k_{\perp}$
$CsCuCo(CN)_6$		2.33_3	2.07_1	0.73	0.76
$CsCuSi_4O_{10}$	(So)	2.34_0	2.05_4	0.80	0.72
Rb_2CuF_4	(So)	2.47	2.09	0.83	0.83

Tabelle 4. 8 ESR-Daten der Verbindung $CsCuCo(CN)_6$ und einiger Vergleichsverbindungen

4. 2. 6 Struktur und Magnetismus der Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$

4. 2. 6. 1 Struktur

Die Strukturen von Hexacyanokomplexen des Co(III) wurden bereits ausführlich untersucht, insbesondere auch die von verbrückten Cyaniden. Frühere Röntgenstrukturangaben zu den Berliner-Blau-Analogen $M_3^{II}[M^{III}(CN)_6]_2 \cdot x\,H_2O$ entstammen Pulveraufnahmen (vgl. 131). Weil die entsprechenden Verbindungen extrem schwer löslich sind und die konventionellen Methoden der Kristallzüchtung versagten, konnten Einkristalle

fast nie erhalten werden.

Auf der Grundlage von Pulverdaten machten als erste Keggin und Miles (84) Strukturvorschläge für Cyanide $A_2M^IM^{III}(CN)_6$, die als Perovskit-Ueberstrukuren (Elpasolithe) mit einer kubisch flächenzentrierten Elementarzelle von ca. a ≈ 10 Å beschrieben wurden. Diese Zelle kann man sich aus 8 Perovskit-Würfeln aufgebaut denken, deren Ecken alternierend mit M^I und M^{III} besetzt sind. In der großen Zelle entspricht dies in Analogie zur Struktur der Elpasolithe $A_2^IM^IM^{III}F_6$ (10) den 4 zähligen Lagen 000 (M^{III}) und 1/200 (M^I). Entsprechend sind die Anionen auf der 24-zähligen Lage x 0 0 (Schwerpunkt bei x ≈ 1/4) untergebracht, so daß ein dreidimensional über Cyanobrücken verknüpftes System M^{III}-CN - M^I der M-Kationen vorliegt. Die Lücken im Zentrum der Achtelwürfel auf den Lagen 1/4 1/4 1/4 / 3/3 3/4 3/4 der Elpasolithzelle werden von den großen A-Kationen eingenommen.

Am Beispiel der Verbindungen $Cs_2LiM^{III}(CN)_6$ mit M^{III} = Mn, Fe, Co, Cr, Ir (140,118,142) und $Cs_2Mg^{II}Fe^{II}(CN)_6$ konnte die Richtigkeit des Strukturvorschlags von Keggin und Miles durch neuere Einkristalluntersuchungen sichergestellt und die lineare Brückenanordnung M - CN - M' bewiesen werden.

Für Verbindungen $AM^{II}M^{III}(CN)_6$ ist nach Keggin und Miles (84) dasselbe Grundgerüst wie für die oben genannte Struktur anzunehmen, jedoch entsprechend dem halbierten A-Ionengehalt unter Besetzung nur jeder zweiten Lücke in den Zentren der Achtelwürfel. Ob diese Halbbesetzung statistisch oder geordnet erfolgt, ist noch nicht untersucht worden. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit ist offenbar beides möglich, obwohl ein quantitativer Beweis durch Intensitätsrechnungen, am sichersten mit Einkristalldaten zu führen, noch aussteht. Allerdings ist die qualitative Feststellung, daß in den Röntgenpulverdiagrammen der Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$ mit M^{II} = Fe, Co, Ni nur geradzahlige Reflexe hkl auftreten und diese daher auch mit der halben Gitterkonstante indiziert werden können, nur mit dem Modell statistischer Halbbeset-

zung der Cäsiumpositionen in perovskitanalogen Zellen $Cs_{0.5}(M^{II}_{0.5}Co^{III}_{0.5})(CN)_3$ vereinbar. Jedoch ist die durch diese Schreibweise gleichzeitig vorgetäuschte "Mischung" von M^{II} und Co^{III}-Ionen sicher nicht gegeben. Denn sowohl IR- wie magnetische Untersuchungen beweisen, daß stets Co^{III} (low spin !) an die C-Seite des Cyanidions gebunden ist. Daher muß die große Zellachse entsprechend der Sequenz Co^{III} - CN - M^{II} - NC - Co^{III} beibehalten werden, auch wenn das Pulverdiagramm hierdurch erzeugte ungerade Reflexe (uuu) wegen ihrer geringen Intensität nicht erkennen läßt.

Das Auftreten solcher Reflexe uuu in den Pulveraufnahmen der Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$ mit M^{II} = Mg, Mn, Zn ist daher als ein Hinweis auf eine geordnete Verteilung der Cäsiumionen auf die Hälfte der oben genannten Lagen 1/4 1/4 1/4 3/4 3/4 3/4 der Elpasolithzelle zu werten. In der RAumgruppe Fm3m des Elpasoliths ist eine Aufteilung dieser 8 - zähligen Lage (8c) jedoch nicht möglich. Dazu muß man in eine Untergruppe übergehen, wie sie z.B. in $F\bar{4}3m$ gegeben ist, in der zwei alternative 4-zählige Punktlagen (4c: 1/4 1/4 1/4 oder 4d: 3/4 3/4 3/4) für die Unterbringung der 4 Cäsiumionen zur Verfügung stehen. Ein Strukturvorschlag könnte also in dieser Raumgruppe lauten:

Cs (4c)	1/4	1/4	1/4
Co (4a)	0	0	0
M^{II}(4b)	1/2	0	0
CN (24f)	x	0	0

Schwerpunkt $x \approx 1/4$

Zur Erklärung der Beobachtung, daß ein Teil der Verbindungen dem eben skizzierten geordneten Modell (M^{II} = Mg, Mn, Zn), der andere dem statistischen Modell (M^{II} = Fe, Co, Ni) zu entsprechen scheint, kann man die offenbar noch geringere Löslichkeit der letztgenannten Gruppe anführen. Sie zeigt sich in der Verbreiterung der Röntgenreflexe durch geringe Kristallitgröße, die als eine Folge rascher Fällung angese-

hen werden kann. Der rasche Fällungsvorgang begünstigt nicht nur einen statistischen Einbau von Cäsium, sondern auch von Wasser, das von den Verbindungen dieser Gruppe bevorzugt mitgerissen und festgehalten wird (90,91). Die Kristallite der anderen Gruppe (M^{II} = Mg, Mn, Zn) scheinen etwas langsamer und daher unter geordnetem Einbau von Cäsium zu wachsen. Diese Interpretation wird durch den Befund an der Mangan-Verbindung gestützt, die rasch gefällt im Pulverdiagramm nur Reflexe ggg, nach 24 h Rückflußbehandlung bei 100°C aber zusätzlich auch uuu zeigt.

Nach den IR-Spektren liegen in der Struktur aller Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$ lineare CN-Brücken vor, die über eine oktaedrische C-Koordination am Co(III) und entsprechende N-Koordination am M(II) ein dreidimensionales Netz verknüpfter Oktaeder aufbauen. Aus dem Auftreten nur je einer ν_{as}-CN- und ν_{as}-Co-CN-Bande (F_{1u}) kann auf eine weitgehende Einhaltung der O_h - Symmetrie am Co(III) geschlossen werden. Die Lagestabilität dieser Banden bei allen untersuchten Verbindungen ist ein Hinweis auf sehr ähnliche Bindungs- und Abstandsverhältnisse.

Nur bei der Kupferverbindung $CsCuCo(CN)_6$ liegt eine durch den Jahn-Teller-Effekt bedingte Verzerrung vor. Nach den röntgenografischen, durch IR-, ESR- und LF-Spektren untermauerten Befunden, handelt es sich hier um eine ferrodistortive Ordnung gestreckter CuN_6-Oktaeder, die mit ihren langen Achsen entlang der - entsprechend vergrößerten - c-Achse der tetragonalen Elementarzelle orientiert sind. Die tetragonale Weitung führt zu zwei unterschiedlich langen Cu-N-Abständen deren Größe aus den Zelldimensionen (vgl. Tab. 4.4) zu 1.98 und 2.41 Å abgeschätzt werden kann. Die Verwandtschaft mit der kubischen Struktur des geordneten Modells ist jedoch sehr eng.

Die in der Literatur für die Abstände Co-CN = 1.89 Å und C - N = 1.15 Å in $K_3Co(CN)_6$ (34) und $Cs_2LiCo(CN)_6$ (140)

angegebenen Werte, die ähnlich auch für $[Cr(en)_3][Co(CN)_6]$ gefunden werden (1.87 bzw. 1.15 Å) (119), kann man zur Berechnung des M^{II} - NC -Abstandes aus den beobachteten Gitterkonstanten a = 2 Co-C + 2 C-N + 2 M^{II}-N der Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$ benutzen. Die nach [a - 2(1.89 + 1.15)]/2 = a/2 - 3.04 (Å) ermittelten Werte für die Länge der M^{II} - N-Bindung sind in Tabelle 4. 9 angegeben. Mit den im Vergleich zu Co-C = 1.89 Å viel größeren Werten von M^{II} - N $\gtrsim$ 2 Å erklärt sich die schwächere Bindung von M^{II} an das N - Ende des Cyanidions ebenso, wie der beobachtete Magnetismus der Verbindungen, der nur mit high spin M^{II} und low spin Co^{III} vereinbar ist.

Verbindung	Abstand M^{II}- N [Å]	Ionenradius M^{II}_{NC} [Å]	Ionenradius M^{II}_{SP} [Å]
$CsMnCo(CN)_6$	2.20_9	0.76(2)	0.83
$CsFeCo(CN)_6$	2.14_0	0.69(2)	0.78
$CsCoCo(CN)_6$	2.09_2	0.64(2)	0.745
$CsNiCo(CN)_6$	2.05_7	0.60(2)	0.69
$CsCuCu(CN)_6$	1.98_3, 2.41_2	(0.67(2))	0.73
$CsZnCo(CN)_6$	2.12_8	0.67(2)	0.75
$CsMgCo(CN)_6$	2.15_4	0.70(2)	0.72

Ionenradius M^{II}_{NC}: aus Abstandsschätzungen berechneter Wert für die Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$

Ionenradius M^{II}_{SP}: effektive Ionenradien nach Shannon und Prewit (125,126)

Tab. 4. 9 Abstände und Ionenradien in den Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$

4. 2. 6. 2 Magnetismus

Die Auswertung der magnetischen Messungen nach dem Verfahren von Figgis deutet auf geringe tetragonale Komponenten in den MN_6-Oktaedern für M = Fe, Co hin, die allerdings röntgenogra-

fisch nicht beobachtet werden. Die Ursache kann im geringen Ausmaß der Verzerrung liegen oder aber auch im Auftreten eines dynamischen Jahn-Teller-Effektes, der die makroskopische statische Symmetrie nicht verändert.

Aus den Kurven der reziproken Molsuszeptibilität als Funktion der Temperatur lassen sich keine Hinweise auf eventuell wirksame kooperative magnetische Wechselwirkungen, die hier über σ - Kopplungen durch die Cyanidbrücken denkbar wären, ableiten. Das diamagnetische low spin Co(III) blockiert solche Möglichkeiten aber offensichtlich, so daß entsprechend ihrem high spin M^{II} - Gehalt die Substanzen sich nahezu ideal paramagnetisch verhalten und durch Curie-Weiss-Gesetze mit $\theta \approx 0$ K beschreiben lassen. Lediglich M^{II} = Co fällt mit $\theta = -18$ K etwas heraus, was aber für dieses Ion wegen seines $^4T_1$ - Grundterms ebenso üblich wie sein hoher Bahnbeitrag ist.

4. 3 Untersuchungen an den Verbindungen $CsM^{II}Cr(CN)_6$ mit M^{II} = Zn, Mn

4. 3. 1 Darstellung und Analysen

$CsMnCr(CN)_6$ und $CsZnCr(CN)_6$ wurden durch Fällung aus wässriger Lösung durch Vereinigen äquimolarer Mengen $Cs_3Cr(CN)_6$ und $MnCl_2$ bzw. $ZnCl_2$ dargestellt. Die im Trockenschrank bei 105°C getrockneten Verbindungen wurden analytisch untersucht. Nach dem IR-Spektrum waren die Präparate noch nicht wasserfrei, die Analysen bestätigten 1 H_2O pro Formeleinheit (vgl. Tabelle 4. 10)

Verbindung	%Cr		%C		%N	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
$CsMnCr(CN)_6.H_2O$	12.56	12.6	17.39	17.3	20.29	19.7
$CsZnCr(CN)_6.H_2O$	12.25	12.2	16.97	16.9	19.79	19.2

Tab. 4. 10 Analysenergebnisse der Verbindungen $CsM^{II}Cr(cN)_6 . 1H_2O$ mit M^{II} = Zn, Mn

4. 3. 2 Röntgenografische Untersuchungen

Beide Verbindungen weisen den stöchiometrisch analogen Kobaltverbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$ entsprechende Röntgendiffraktogramme auf, in denen nur Reflexe hkl = ggg und uuu auftreten. Die Gitterkonstanten der somit kubisch flächenzentriert indizierbaren Diffraktogramme betragen für $CsMnCr(CN)_6$ a = 10.836 Å und für $CsZnCr(CN)_6$ a = 10.680 Å. Sie unterscheiden sich nicht für die wasserhaltigen und wasserfreien Verbindungen. Die angegebenen Dichten wurden pyknometrisch an den H_2O-freien Verbindungen bestimmt. In Tabelle werden die Ergebnisse zusammengefaßt.

Verbindung	Gitterkonstante [Å]	Zahl der Formeleinheiten/EZ	d_{pyk} [g/cm^3]	$d_{rö}$ [g/cm^3]
$CsMnCr(CN)_6$	10.836(3)	4	2.07	2.06
$CsZnCr(CN)_6$	10.680(2)	4	2.12	2.12

Tab. 4. 11 Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchungen an $CsM^{II}Cr(CN)_6$ mit M^{II} = Zn, Mn

4. 3. 3 IR - spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren wurden als Nujol-Verreibungen im Bereich 4000 - 250 cm^{-1} aufgenommen. Beobachtet werden jeweils 3 Banden bei ca. 370, 490 und 2170 cm^{-1}. In Tabelle 4. 12 werden die Bandenlagen im Vergleich zu den Werten von $Cs_2LiCr(CN)_6$ und $K_3Cr(CN)_6$ angegeben. Ueber die Zuordnung der antisymmetrischen Cr-CN-Schwingung besteht in der Literatur keine einheitliche Meinung. In Tabelle 4. 13 wird dem Vorschlag für $Cs_2LiCr(CN)_6$ (*4*) gefolgt. Eine abweichende Interpretation für $K_3Cr(CN)_6$ findet sich bei (*48*), der die Bande bei 458 cm^{-1} der ν_{as}-Cr-CN-Schwingung zuordnet. Aufgrund dieser Unsicherheit in der Zuordnung kann eine vergleichende Inter-

pretation nur mit Vorsicht vorgenommen werden. Daß die ν_{as} - C-N-Schwingung praktisch an derselben Stelle wie bei den Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$ und höher als bei $Cs_2LiCr(CN)_6$ beobachtet wird, beweist jedoch wieder das Vorliegen CN-verbrückter Sequenzen $Cr\text{-}CN\text{-}M^{II}$.

Verbindung	ν_{as}-C-N [cm^{-1}]	δ-Cr-CN [cm^{-1}]	ν_{as}-Cr-CN [cm^{-1}]
$CsMnCr(CN)_6$	2170	490	370
$CsZnCr(CN)_6$	2165	485	370
$Cs_2LiCr(CN)_6$	2138	468	362
$K_3Cr(CN)_6$ (in Lsg.)	2132	458	339

Tab. 4. 12 Ergebnisse der IR-Messungen an $CsM^{II}Cr(CN)_6$ und Vergleichssubstanzen

4. 3. 4 Magnetische Untersuchungen

In Abbildung 4. 8 sind die reziproken Molsuszeptibilitäten von $CsZnCr(CN)_6$ gegen die Temperatur aufgetragen. Den Punkten läßt sich in guter Näherung eine Curie-Weiss-Gerade mit den Parametern μ_{CW} = 3.83 B.M. und θ = -5.4 K anpassen. Entsprechend dem kleinen Wert von θ nehmen auch die effektiven Momente μ_{eff} (vgl. Abb. 4. 8) erst bei tiefsten Temperaturen merklich ab, während sie oberhalb von etwa 20 K kaum mit der Temperatur variieren und wie das Curie-Weiss-Moment dem spin only Wert für Cr^{3+} (d^3) ($\mu_{s.o.}$ = 3.87 B.M.) sehr nahe kommen. Die Verbindung ist also normal paramagnetisch.

Abbildung 4. 9 zeigt einen ganz anderen Temperaturverlauf der reziproken Suszeptibilitäten für die Mangan-Verbindung $CsMnCr(CN)_6$. Erst oberhalb 200 K nähert sich die Kurve einer Curie-Weiss-Geraden mit den Parametern θ = -90 K und μ_{CW} = 5.15 B.M. (auf 1 Mol paramagnetisches Ion bezogen). Unterhalb 200 K ist der Kurvenverlauf hyperbelartig gekrümmt, wie das für Ferrimagnetika typisch ist (137). Bei 100 K

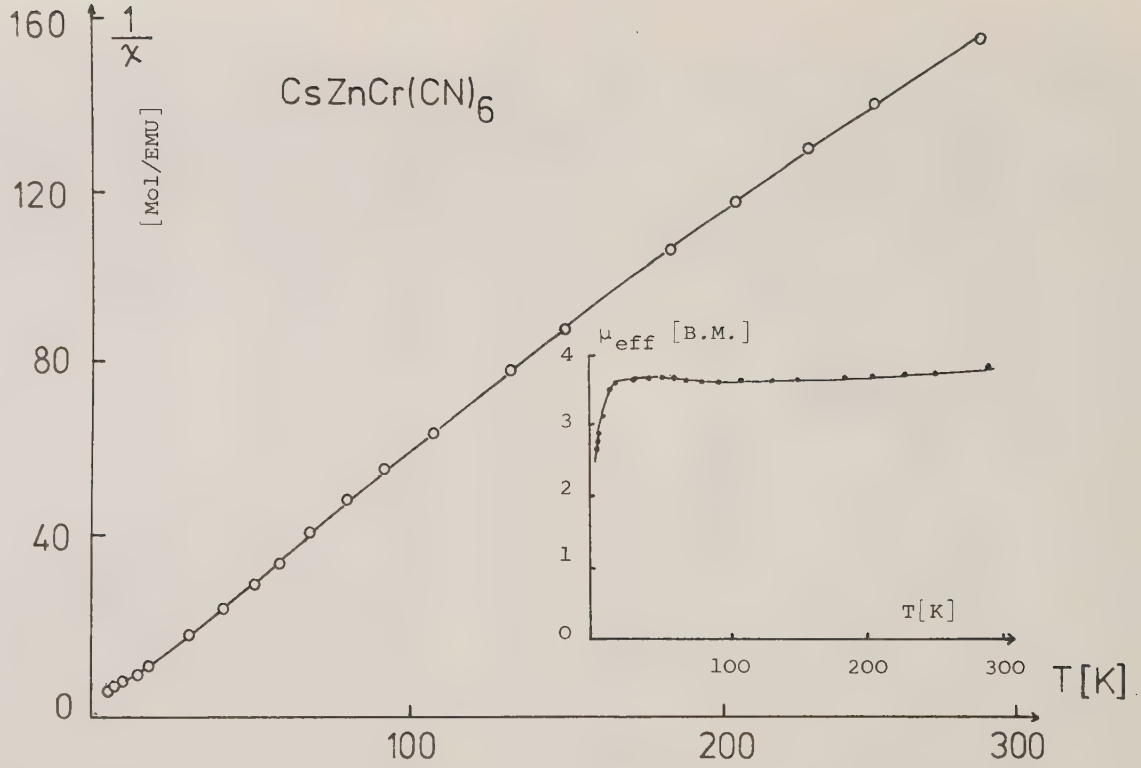


Abb. 4. 8 Reziproke Molsuszeptibilität und effektives magnetisches Moment der Verbindung $CsZnCr(CN)_6$ als Funktion der Temperatur.

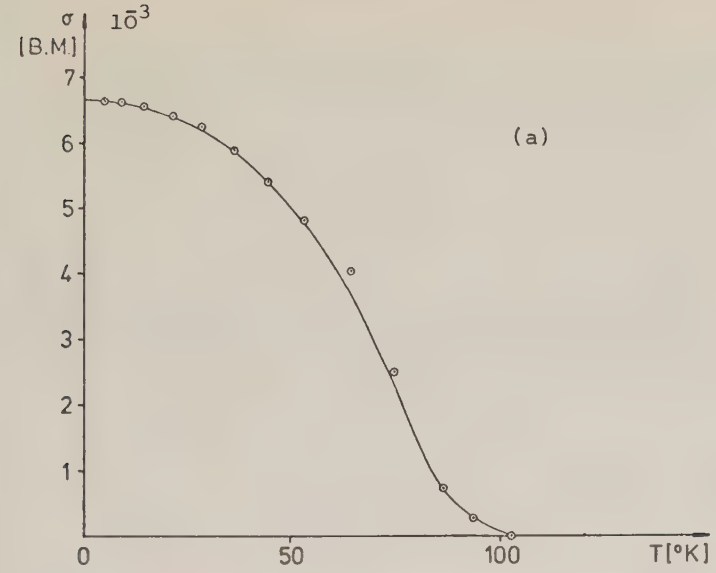


Abb. 4. 9 Reziproke Molsuszeptibilität der Verbindung $CsMnCr(CN)_6$ als Funktion der Temperatur (b), sowie die Spontanmagnetisierung σ als Funktion der Temperatur (a)

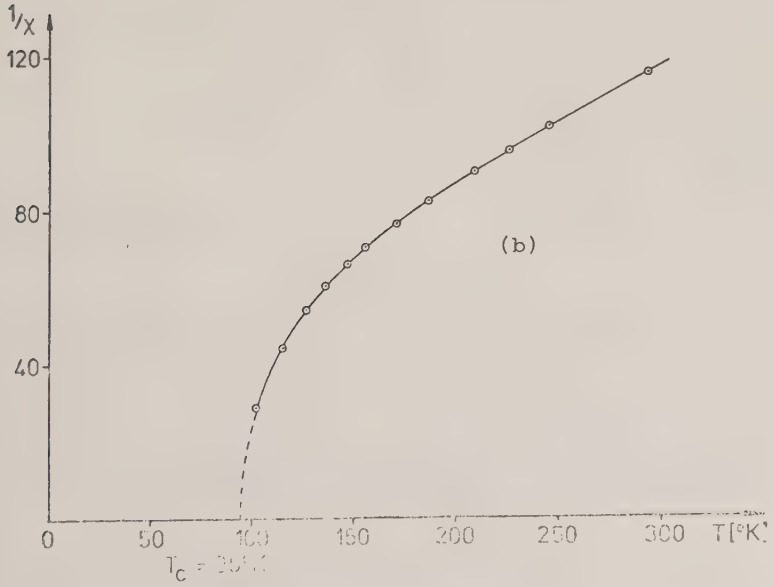
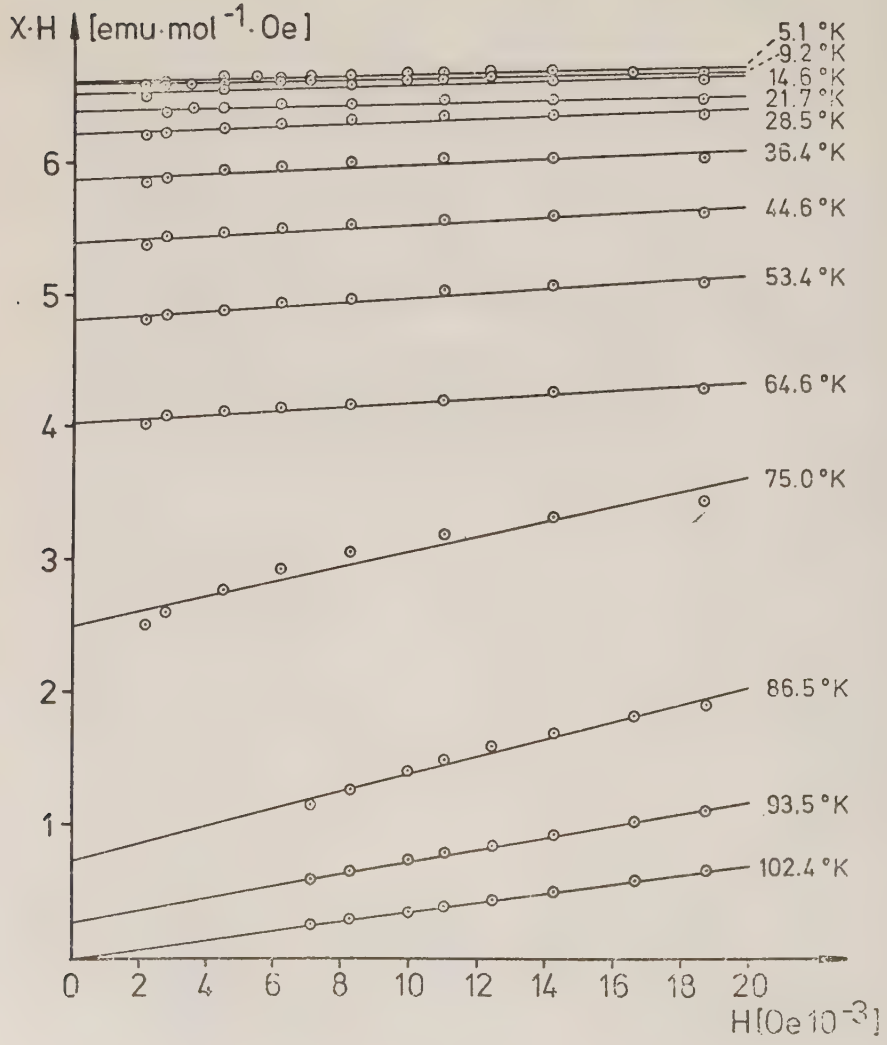


Abb. 4. 10 Magnetisierung als Funktion der Feldstärke bei verschiedenen Temperaturen der Verbindung $CsMnCr(CN)_6$



setzt auch starke Feldstärkeabhängigkeit der Suszeptibilität ein, so daß im Tieftemperaturbereich anstelle der $1/\chi$ - Werte die Magnetisierungen $\sigma = \sigma_0 + \chi.H$ aufgetragen sind. Diese Werte entstammen dem in Abbildung 4. 10 wiedergegebenen Diagramm, in dem für verschiedene Temperaturen die Produkte $\chi.H$ als Funktion von H bei bis zu 16 verschiedenen Feldstärken aufgetragen und mittels einer Ausgleichsgeraden (nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate) auf H = O extrapoliert sind. Die Extrapolation der Magnetisierungskurve σ - T auf T = O ergibt eine spontane Magnetisierung von $\sigma_{sp} = 6.6 .10^3$ B.M. pro Mol.

4. 3. 5 Struktur und Magnetismus der Verbindungen $CsM^{II}Cr(CN)_6$ mit M^{II} = Zn, Mn

Nach den Röntgen- und IR-spektroskopischen Befunden handelt es sich bei $CsMnCr(CN)_6$ und $CsZnCr(CN)_6$ um elpasolithähnliche Verbindungen mit einer geordneten Verteilung der 4 Cs^+ - Ionen auf die 8 Lücken der Struktur. Ein entsprechendes Modell ist in der RAumgruppe $F\bar{4}3m$ bereits für die analogen Co(III)-Verbindungen vorgeschlagen worden. Wie dort und untermauert durch durch die IR-Spektren, die nur drei scharfe, nicht aufgespaltene Banden zeigen, ist ein dreidimensional linear verknüpftes System von CrC_6- und $M^{II}N_6$-Oktaedern mit O_h-Symmetrie anzunehmen. Aus der Größe der kubischen Zellachsen, denen entlang die Atome Cr - CN - M^{II}- NC - Cr angeordnet sind, läßt sich mit Cr - C = 2.05 Å und C - N = 1.14 Å, wie er in $K_3Cr(CN)_6$ (75) und $Cs_2LiCr(\ddot{C}N)_6$ (118) durch Einkristalluntersuchungen gefunden wurde, ein Mn - N-Abstand von 2.23 Å und ein Zn-N-Abstand von 2.15 Å berechnen. Diese Abstände stimmen gut mit den Werten von 2.21 bzw. 2.13 Å wie sie sich aus den Gitterkonstanten der entsprechenden Co(III)-Verbindungen überein. Daraus ist auf weitgehend ähnliche Bindungsverhältnisse in den Cr(III)- und Co(III)-Verbindungen zu schließen.

Nach einem Modell mit zwei magnetischen Untergittern läßt sich über den Weiss'schen Molekularfeldansatz die Beziehung

$$1/\chi_m = 1/C \left[T - \theta_a - \frac{\theta_b^2}{T - \theta}\right]$$

für einen Ferrimagneten herleiten, die einer Hyperbeldarstellung entspricht (160). Die experimentellen Daten des $CsMnCr(CN)_6$ lassen sich mit den in Abbildung 4. 11 angegebenen Werten für die Parameter in der o. a. Funktion sehr gut reproduzieren. Die Hyperbel nähert sich einer Asymptote, aus deren Steigung sich ein μ_{CW} = 5.70 B.M. berechnen läßt und die bei θ_a = -207.11 K die T-Achse schneidet. Das Abweichen dieser Werte von den aus dem schmalen Temperaturbereich 200 < T < 300 K durch Extrapolation ermittelten Curie-Weiss-Parametern zeigt, daß die Kurve in diesem Bereich tatsächlich noch nicht linear verläuft. Die ferrimagnetische Curie-Temperatur läßt sich aus obiger Funktion zu 89.77 K berechnen. Die gute Anpassung, die mit diesem für Ferrimagneten gültigen Modell möglich ist, sowie der stark negative Wert für den Curie-Weiss-Parameter θ und das Auftreten einer spontanen Magnetisierung im Tieftemperaturbereich zeigen, daß $CsMnCr(CN)_6$ als Ferrimagnet aufzufassen ist.

Aus der für T = 0 extrapolierten spontanen Magnetisierung σ_{mol} = 6.6 .10^3B.M. läßt sich die Zahl der ungepaarten Elektronen pro Formeleinheit berechnen zu (120)

$$n_B = \frac{\chi_{mol} \cdot H}{N_L \cdot \mu_B} = \frac{6600}{5584} = 1.18$$

für $Cs_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}(CN)_3$ und somit verdoppelt zu

$$n_B = 2.\ 36$$

für $CsMnCr(CN)_6$. Dem steht als Erwartungswert bei Antiparallelstellung der Spins von 5 Elektronen des Mn^{2+} und 3 des Cr^{3+} ein Wert von

$$n_B = 5 - 3 = 2$$

gegenüber. Aus dem höheren experimentellen Wert läßt sich ein Winkel von 161.4° statt 180° bei der Antiparallelstellung

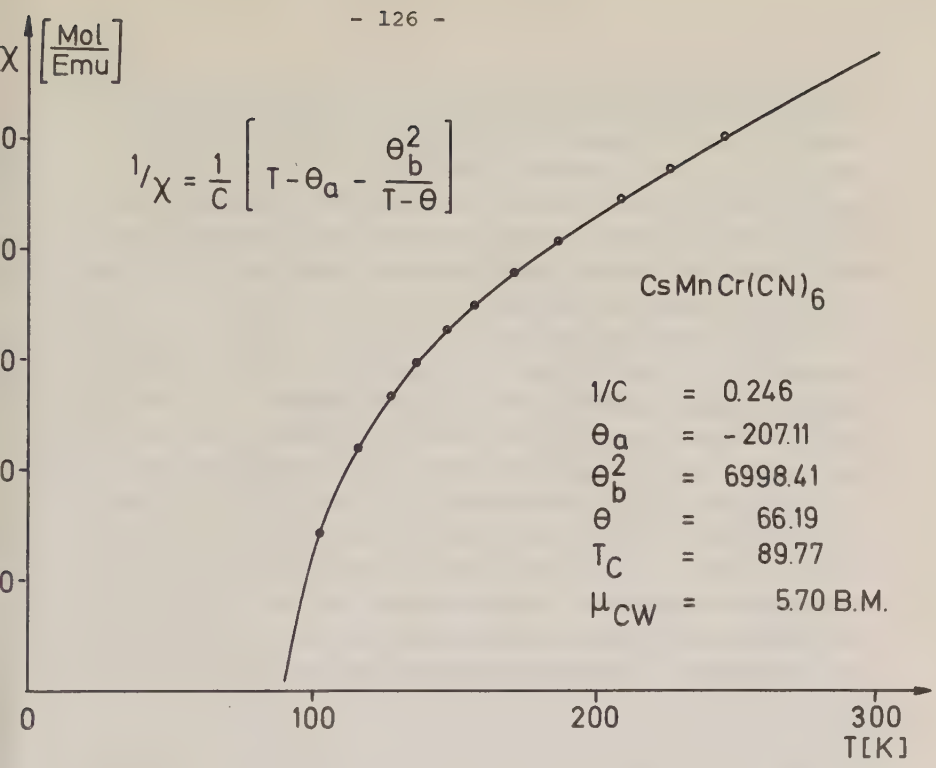


Abb. 4. 11 Anpassung der experimentellen Werte $1/\chi$ der Verbindung $CsMnCr(CN)_6$ an eine theoretisch berechnete, für Ferrimagneten gültige Hyperbel

der Spins ableiten. Derartige Verkantungen werden auch bei antiferromagnetischen Substanzen häufig beobachtet und verursachen dann deren sogenannten parasitären Ferromagnetismus.

Nach diesem Resultat handelt es sich bei $CsMnCr(CN)_6$ um einen Ferrimagneten. Der Ferrimagnetismus ergibt sich aus dem unvollständig kompensierten Antiferromagnetismus, der im $CsMnCr(CN)_6$ einmal durch die ungleichen Spins von Mn^{2+} und Cr^{3+} und zum anderen durch deren Verkantung bedingt ist.

Daher ist es auch eine antiferromagnetische Wechselwirkung, die man als Ursache des Ferrimagnetismus von $CsMnCr(CN)_6$ annehmen muß. Da der σ - Superaustausch wegen der hier vorlie-

genden ungleichen Konfigurationen e_g^2 - e_g^0 und der daraus resultierenden unsymmetrischen Ueberlappung mit Ligandenorbitalen eine ferromagnetische Kopplung bewirken sollte, kann er hier offenbar nicht die Hauptrolle spielen. Stattdessen scheint der π - Superaustausch zu dominieren denn die gleiche Konfiguration t_{2g}^3 beider Ionen läßt für diesen nur antiferromagnetische Wechselwirkungen erwarten.

Leider konnte diese These, die dann auch bei Verbindungen $CsM^{II}Cr^{III}(CN)_6$ mit M^{II} = Fe, Co, abnehmende (und bei Ni wegen Vollbesetzung t_{2g}^6 gar keine) π - Kopplungen gestatten sollte, infolge präparativer Schwierigkeiten noch nicht getestet werden. Die Verbindung $CsCo^{II}Fe^{III}(CN)_6$, in der high spin Co^{II} ($t_{2g}^5 e_g^2$) und low spin Fe^{III} ($t_{2g}^5 e_g^0$) vorliegt, zeigt allerdings keine Anzeichen von Wechselwirkungen, sondern nur den normalen Paramagnetismus für die genannten Konfigurationen. Die besondere Eignung von d^5 - d^3 - Ionen für Kopplungen der beschriebenen Art zeigt sich dagegen auch in der mit Mn^{2+} - Cr^{3+} isoelektronischen Kombination Mn^{2+} - Mn^{4+} in der ferrimagnetischen Verbindung $Mn^{II}[Mn^{IV}(CN)_6].xH_2O$ (x = 0.25 - 0.70) (161), die bei 49 K einen Cur e-Punkt zeigt. Ein Hinweis auf die Bedeutung des π - Liganden CN^- für magnetische Wechselwirkungen kann auch früheren Untersuchungen an einer Reihe alkalifreier Uebergangsmetall-Cyanokomplexe entnommen werden, die vielfach als ferrimagnetisch beschrieben werden.(21) Jedoch zeigt keines der Systeme einen auch nur annähernd so hohen Curie-Punkt wie $CsMnCr(CN)_6$. Dies ist wahrscheinlich ein Hinweis auf die strukturbedingte Begünstigung von Wechselwirkungen durch die lineare Verbrückung in der letztgenannten Verbindung.

4. 4 Spektroskopische und thermische Untersuchungen an der Verbindung $CsZnFe(CN)_6$

4. 4. 1 Problemstellung

Analoge Untersuchungen wie sie an den Verbindungen $CsM^{II}Co(CN)_6$ durchgeführt wurden, sollten auch an den entsprechenden Fe(III) Verbindungen vorgenommen werden. Im Unterschied zu den Co(III)-Verbindungen mit der diamagnetischen Elektronenkonfiguration $t_{2g}^6 e_g^0$ wären bei Fe(III)-low-spin-Komplexen ($t_{2g}^5 e_g^0$) magnetische Wechselwirkungen - ähnlich wie bei den Cr(III)-Verbindungen - nicht auszuschließen. Diese könnten σ- oder π-Charakter haben und je nach koppelnder Ionenart anti- bzw. ferromagnetisch sein.

Eine weitere interessante Fragestellung ergibt sich aus der in der Literatur verschiedentlich beschriebenen Möglichkeit der thermisch induzierten Bindungsinversion des Cyanidliganden

$$M_{(a)} - C{\equiv}N - M_{(b)} \quad \rightarrow \quad M_{(a)} - N{\equiv}C - M_{(b)}$$

Derartige Inversionen werden z.B. für $Fe_2Mn(CN)_6$ (22), $KCdFe(CN)_6 \cdot 5H_2O$ (30) diskutiert. Nach dem Prizip der harten und weichen Säuren und Basen (112) würde man erwarten, daß das weichere Metall (M^{2+}) C-koordiniert und das härtere Metall (M^{3+}) N-koordiniert ist. Liegt diese Bindungsanordnung nach der Präparation nicht vor, so sollte die Möglichkeit eines 'Umklappens' des Liganden bestehen. In Untersuchungen an der Verbindung $KFeCr(CN)_6$ wurde dieses Umklappen erstmals beobachtet, die Aktivierungsenergie wurde mit 24 $kcal \cdot mol^{-1}$ angegeben (23,129).

Am Beispiel des Cyanids $CsZnFe(CN)_6$ sollte geprüft werden, ob eine denkbare thermisch induzierte Bindungsinversion eintritt und welche Konsequenzen das gegebenenfalls für das magnetische Gesamtmoment hat.

4. 4. 2 Darstellung und Analysen

Bei der Präparation der Verbindungen vom Typ $CsM^{II}Fe(CN)_6$ traten erhebliche Probleme bei der Reindarstellung von Proben mit M^{II} = Mg, Fe, Ni, Cu, Mn auf. Es gelang nicht, analytisch sauber charakterisierte Produkte reproduzierbar darzustellen. Lediglich die Zink-Verbindung war entsprechend der Vorschrift von (145) rein darstellbar, wobei allerdings die Präparation eines hellbraun beschriebenen Produktes erhebliche Erfahrung voraussetzt.

Nach Vereinigen der 0.02 m Lösungen von $Cs_3Fe(CN)_6$ und $ZnCl_2$ fiel sofort ein feiner, hellbrauner Niederschlag aus, der nach mehrfachem Dekantieren abzentrifugiert und im Trockenschrank getrocknet wurde. Anschließend wurde das Produkt zerrieben und 12 h im Hochvakuum bei 120°C getrocknet. Das so behandelte Präparat zeigte keine H_2O-Banden im IR-Spektrum. In Tabelle 4. 13 sind die Analysenergebnisse angegeben.

Element	% ber.	% gef.
Fe	13.61	13.5
Zn	15.93	15.7
C	17.55	17.5
N	20.47	20.1

Tab. 4. 13 Analysenergebnisse der Verbindung $CsZnFe(CN)_6$

4. 4. 3 Röntgenografische Untersuchungen

Das Röntgenpulverdiffraktogramm des $CsZnFe(CN)_6$ läßt sich kubisch flächenzentriert (hkl = ggg, uuu)indizieren mit a = 10.432(1) Å. Dieser Wert stimmt mit Literaturangaben (10.44Å) überein (162). Die Intensitätsabfolge der Reflexe entspricht den vergleichbaren Co(III)-Verbindungen, sie zeigen für $2\theta_{Cu} > 35^\circ$ die α_1/α_2-Aufspaltung. Die pyknometrische Dichte wird zu 2.31 g/cm^3 gefunden, die röntgenografische Dichte be-

trägt für z = 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle 2.40 g/cm^3.

4. 4. 4 IR-spektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum wurde als Nujol-Verreibung im Bereich 4000 - 250 cm^{-1} aufgenommen. Von Interesse sind die im kubischen Fall allein beobachtbaren Banden der Rasse F_{1u}, wobei es sich um die ν_{as}-C-N-, ν_{as}-Fe-CN- und δ-Fe-CN-Schwingung handelt. Von Bedeutung ist, daß die Lage der Banden Rückschlüsse auf die Oxidationsstufe des Eisens erlaubt, weil die entsprechenden Banden für Fe(II)- und Fe(III)-Hexacyanokomplexe bei verschiedenen Wellenzahlen liegen (42). Wie von (37) gezeigt wurde, enthält die als Berliner Braun bekannte Verbindung $Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$ im festen Zustand Fe^{II}-Anteile, die sich im Auftreten zweier Banden im Bereich der ν_{as}-C-N-Schwingungen zu erkennen geben: eine starke Bande bei 2160 cm^{-1} wird der ν_{as}-C-N-Schwingung (Fe^{3+} in C-Koordination) und eine wesentlich schwächere Bande bei 2070 cm^{-1} der ν_{as}-C-N-Schwingung (Fe^{2+} in C-Koordination) zugeordnet. In der Verbindung $Cs_2MgFe^{II}(CN)_6$ wird die ν_{as}-C-N-Schwingung bei 2092 cm^{-1}, in $Cs_2LiFe^{III}(CN)_6$ deutlich höher bei 2128 cm^{-1} gefunden (143). In Tabelle 4. 14 sind die bei der Verbindung $CsZnFe(CN)_6$ beobachteten Banden (vgl. Abb. 4. 16) zusammengestellt. Die Zuordnung orientiert sich an Literaturangaben (143).

Bandenlage [cm^{-1}]	Intensität	Zuordnung
2170	sst	ν_{as}-C-N Fe^{III}
2130	ssch	ν_{as}-^{13}C-N Fe^{III}
2095	m	ν_{as}-C-N Fe^{II}
595	ssch	δ-Fe-CN Fe^{II}
535	m	δ-Fe-CN Fe^{III}
420	sst	ν_{as}-Fe-CN Fe^{III}
230	m	ν-C-Fe-C Fe^{II}
175	sst	ν-C-Fe-C Fe^{III}

sst: sehr stark, ssch: sehr schwach, m: mittel

Tab. 4. 14 Lagen und Zuordnungen der IR-Banden der Verbindung $CsZnFe(CN)_6$

Aus dem Auftreten der sehr starken Bande bei 2170 cm^{-1} und der weniger intensiven bei 2095 cm^{-1}, kann auf das Vorliegen von Fe(II) neben dem Hauptanteil Fe(III) geschlossen werden. Dieser Befund findet im Bereich der Deformationsschwingungen und der C-Fe-C-Schwingungen seine Entsprechung, wobei die dem Fe(II) zuzuordnenden Schwingungen stets wesentlich intensitätsschwächer auftreten. Trotz vieler Versuche , z.B. auch durch Fällung aus Br_2-haltigen Lösungen, gelang es nicht, den an seinem IR-Verhalten erkennbaren Fe(II)-Gehalt ganz zurückzudrängen.

Die Lage der ν_{as}-C-N-Schwingung bestätigt auch hier wieder den linear verbrückenden Charakter der Liganden entsprechend der Anordnung Fe-C-N-Zn-N-C-Fe. Aus dem Auftreten der nicht aufgespaltenen F_{lu} - Schwingungen kann auf eine weitgehend eingehaltene O_h-Symmetrie an den Metall-Ligand-Oktaedern geschlossen werden.

4. 4. 5 Magnetische Messungen

Abbildung 4. 12 zeigt die Temperaturabhängigkeit der reziproken Molsuszeptibilität der Verbindung $CsZnFe(CN)_6$. Für $T > 60$ K nähert sich die Kurve einem Geradenverlauf, der durch ein Curie-Weiss-Gesetz mit μ_{CW} = 2.15 B.M und θ = -45 K beschreibbar ist. Unterhalb $T < 60$ K neigt sich der Kurvenverlauf etwas in Richtung Abszisse. Das bei Raumtemperatur beobachtete magnetische Moment μ_{eff} = 2.28 B.M. entspricht dem erwarteten Wert für ein ungepaartes Elektron in low spin Fe(III) wie es z.B. auch im $K_3Fe(CN)_6$ mit μ_{eff} = 2.2 B.M. beobachtet wird (152). Abbildung 4.13 zeigt μ_{eff} als Funktion von T. Wie für einen $^2T_{2g}$ - Grundterm zu erwarten, wird eine leichte Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Momentes beobachtet.

Für einen $^2T_2$ - Grundterm in einem kubischen Feld mit axialer Komponente läßt sich das effektive magnetische Moment als Funktion der effektiven Spin-Bahn-Kopplungskonstante (λ'),

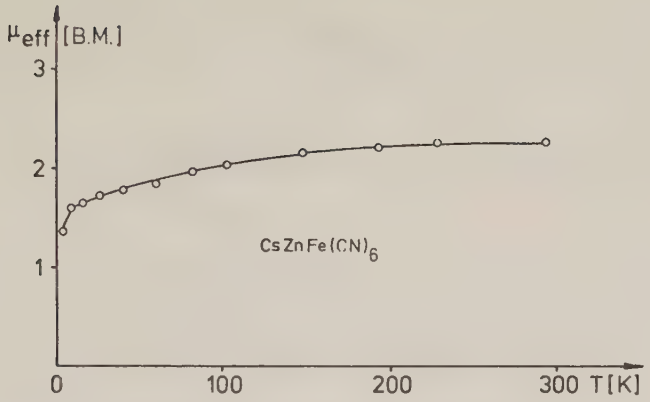


Abb. 4. 13 Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments der Verbindung $CsZnFe(CN)_6$

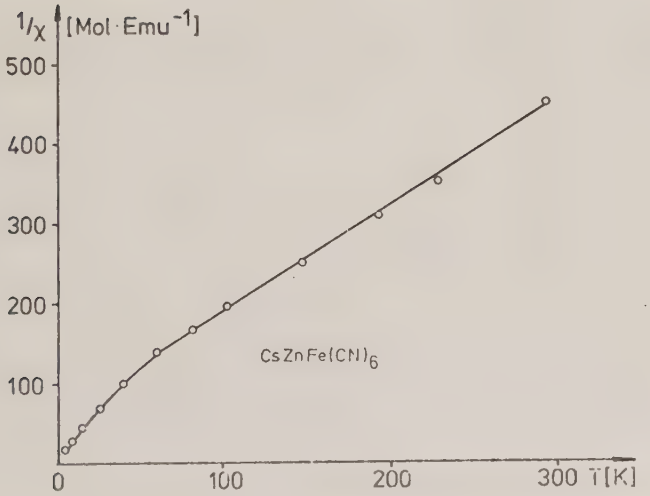


Abb. 4. 12 Temperaturabhängigkeit der reziproken Molsuszeptibilität der Verbindung $CsZnFe(CN)_6$

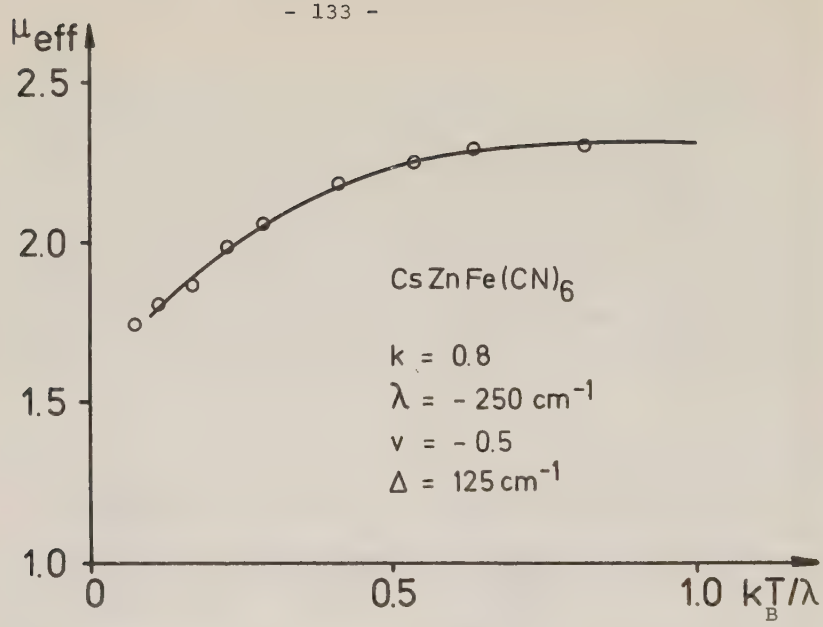


Abb. 4. 14 Anpassung der experimentellen μ_{eff}-Werte an berechnete Kurvenverläufe für einen $^2T_2$ - Grundterm

der axialen Komponente (Δ) und der Temperatur (T) nach dem von Figgis angegebenen Verfahren (43) grafisch darstellen. Abbildung 4. 14 zeigt, daß eine gute Uebereinstimmung von experimentellem und berechnetem Verlauf mit den Anpassungsparametern k = 0.8, λ' = -250 cm^{-1}, v = -0.5 und Δ = 125 cm^{-1} erhalten werden kann. Wie bei einem Jahn-Teller-Ion ($t_{2g}^5 e_g^0$) zu erwarten, zeigt der Grundzustand eine geringe Aufspaltung von Δ = 125 cm^{-1}. Das sollte eine geringe Störung der O_h-Symmetrie der FeC_6-Oktaeder zur Folge haben, die makroskopisch wohl infolge des hier dynamischen Charakters des Jahn-Teller-Effektes nicht beobachtet wird. In der relativ starken Erniedrigung des Absolutwerts von λ von |460| für das freie Ion auf |250| cm^{-1} drückt sich die starke Kovalenz der Fe-C-Bindung aus.

4. 4. 6 Thermische Untersuchungen

Wird das hellbraune $CsZnFe(CN)_6$ erwärmt, läßt sich visuell ei-

ne mit steigender Temperatur von braun über grün und blau nach weiß verlaufende Farbänderung beobachten. Im evakuierten Schlenkgefäß ist bei ca. 280°C eine Gasentwicklung festzustellen, die sich durch heftiges Aufwirbeln des Probengutes bemerkbar macht. Die zurückbleibende Substanz ist weiß gefärbt.

4. 4. 6. 1 Differential-Thermo-Analyse von der Verbindung $CsZnFe(CN)_6$

Um den Verlauf der beobachteten Rea ktion zu verfolgen, wurde eine Differential-Thermo-Analyse durchgeführt. Im Temperaturbereich von 20 - 450 °C wird ein starker exothermer Peak beobachtet. Er setzt bei 285 °C ein und erreicht bei 300 °C ein Maximum (vgl. Abbildung 4. 15)

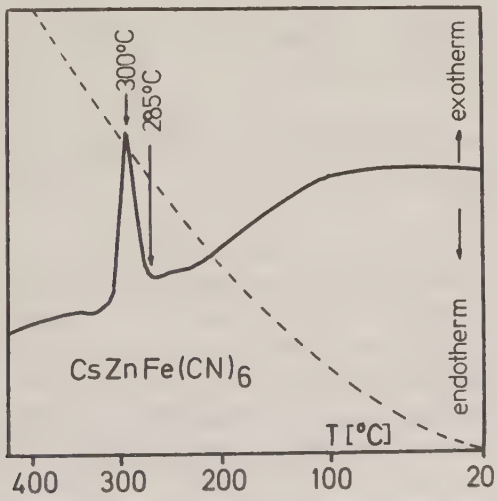


Abb. 4. 15 DTA - Diagramm der Verbindung $CsZnFe(CN)_6$ im Temperaturbereich 20 - 400°C. Die (----)-Kurve zeigt das Aufheizprofil, die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10°/Min, es wurde unter Ar-Atmosphäre gearbeitet.

Bei mehrfachem Durchfahren des Temperaturbereichs mit Auf-

heiz- und Abkühlphasen traten keine weiteren Peaks auf. Der beobachtete Effekt ist irreversibel. Eine Differenzwägung des eingesetzten Probentiegels ergab einen Gewichtsverlust, der der Abspaltung einer Cyanogruppe entspricht. Die in Tabelle 4. 15 angegebenen Analysenwerte des hellen Rückstands sprechen für die Stöchiometrie $CsZnFe(CN)_5$. Damit scheint die Thermolysereaktion gemäß

$$2\ CsZnFe(CN)_6 \rightarrow 2\ CsZnFe(CN)_5 + (CN)_2$$

für den ersten Abbauschritt abzulaufen.

Element	% ber.	% gef.
C	15.62	15.8
N	18.23	18.2

Tab. 4. 15 Analysenergebnisse des Thermolyseproduktes der Verbindung $CsZnFe(CN)_6$

4. 4. 6. 2 IR-spektroskopische Untersuchung des Thermolyseproduktes

Abbildung 4. 16 zeigt die IR-Spektren des hellbraunen $CsZnFe(CN)_6$ (A) und des weißen Thermolyseproduktes (B), das sich unter Einwirkung von feuchter Luft sehr schnell in ein tiefblaues Produkt umwandelt. Um diese Wasseraufnahme, die im IR-Spektrum deutliche H_2O-Banden auftreten ließ, zu vermeiden, wurde die Nujol-Verreibung unter N_2-Gas vorgenommen. Auffällig ist das Verschwinden einiger intensiver Banden der Ausgangsverbindung bei 2170, 535 und 420 cm^{-1}, die dem Fe(III)-Hexacyanokomplex zugeordnet wurden (vgl. Tab. 4. 14). Dafür gewinnen die dem Fe(II)-Hexacyanokomplex zugeordneten Banden stark an Intensität. Dieser Befund weist auf eine im Verlauf der Thermolyse vollständige Umwandlung des ursprünglich vorliegenden Fe(III) in Fe(II) hin.

Um die oben aus dem Gewichtsverlust und der Rückstandsanalyse gefolgerten Abspaltung einer Cyanogruppe in Form von Dicyan

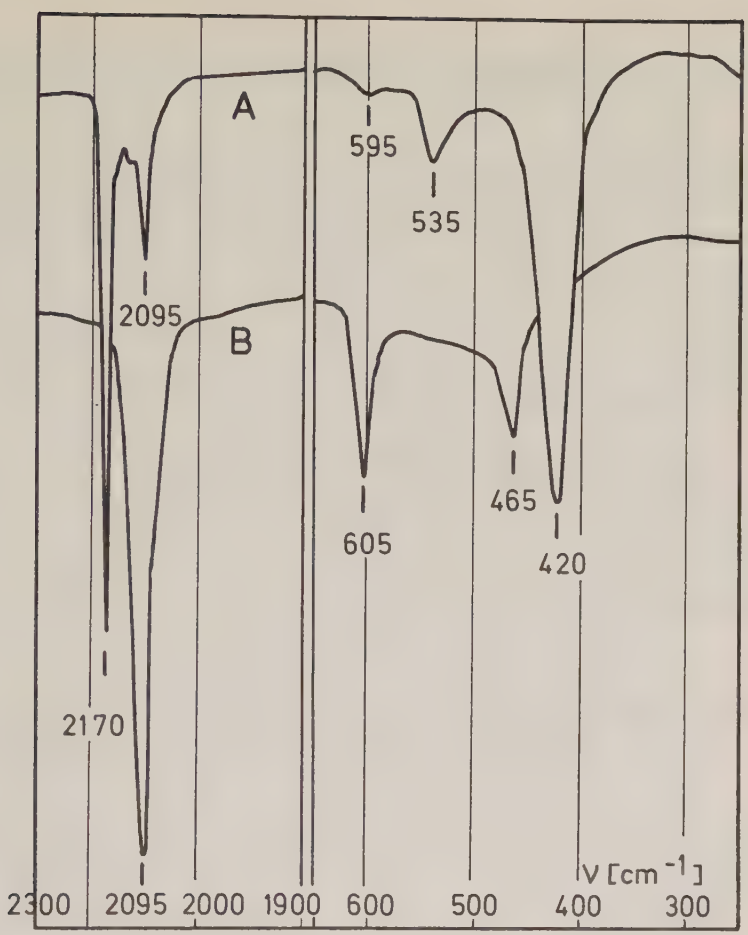


Abb. 4. 16 IR-Spektren der Verbindung $CsZnFe(CN)_6$ (A) und des Thermolyseproduktes (B)

nachzuweisen, wurde ein weiteres IR-Experiment durchgeführt: Das bei der Reaktion bei 285°C entweichende Gas wurde in eine IR-Gasküvette kondensiert und von diesem Gas dann ein IR-Spektrum aufgenommen. Dabei konnten die für $(CN)_2$ erwarteten Banden beobachtet werden, so daß auch die IR-Ergebnisse die angegebene Formulierung der Thermolysereaktion belegen.

4. 4. 6. 3 Röntgenografische Untersuchung des Thermolyse-Produktes

Debye-Scherrer-Aufnahmen des weißen Thermolyseproduktes lassen sich kubisch mit a = 10.391(2) Å indizieren. Beobachtet werden allerdings nur noch Reflexe mit hkl = ggg deren Intensitätsabfolge denen des $CsZnFe(CN)_6$ entspricht. Durch den Wegfall der uuu-Reflexe kann die Gitterkonstante aber halbiert werden (a' = 5.195 Å). Abbildung 4. 17 zeigt eine Hochtemperatur-Guinier-Aufnahme, die im Temperaturbereich 100 - 400°C aufgenommen wurde.

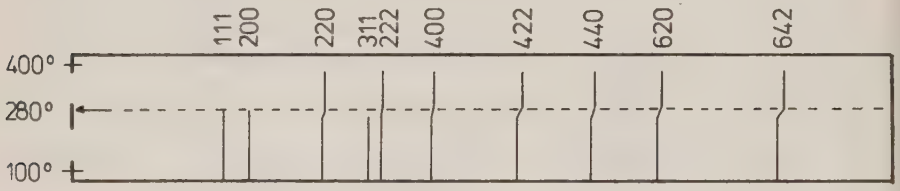


Abb. 4. 17 Hochtemperatur Simon-Guinier-Aufnahme von $CsZnFe(CN)_6$. Filmvorschub 1 mm/h, Aufheizgeschwindigkeit 15°C/h, Temperaturbereich 100 - 400°C.

Man erkennt deutlich die sprunghafte Aenderung der Gitterkonstante bei 280°C und das gleichzeitige Verschwinden der Reflexe 111 und 311.

4. 4. 6. 4 Magnetische Messungen an dem Thermolyseprodukt

Von verschiedenen Präparationen des Thermolyseproduktes wurden durch magnetische Messungen die effektiven Momente bei Raumtemperatur bestimmt. Bezogen auf 1 Mol $CsZnFe(CN)_5$ ergab sich dabei μ_{eff} = 3.3 B.M. Dieser Wert liegt deutlich über dem in der Ausgangsverbindung $CsZnFe(CN)_6$ gefundenen Moment von μ_{eff} = 2.27 B.M. für low spin Fe(III), das nach Auskunft der IR-Spektren im Thermolyseprodukt nicht mehr enthalten ist. Da low spin Fe(II) diamagnetisch ist, muß man

zur Erklärung des beobachteten Paramagnetismus in $CsZnFe(CN)_5$ einen gewissen Anteil high spin Fe(II) annehmen. Legt man die in der Literatur (152) für paramagnetische Eisen(II)-Verbindungen angegebenen Werte von 5.4 - 5.5 B.M. zugrunde, errechnet sich ca. 36 - 37 % high-spin Anteil für das demgemäß etwa als $CsZnFe^{HS}_{0,37}Fe^{LS}_{0,63}(CN)_5$ zu formulierende Thermolyseprodukt.

4. 4. 7 Diskussion

Die braune Verbindung $CsZnFe(CN)_6$ ist nach ihrem Röntgenpulverdiffraktogramm isostrukturell mit der entsprechenden Co(III)-Verbindung, für die in Abschnitt 4. 2. 6. 1 ein Strukturvorschlag mit geordneter Cs-Verteilung gemacht wurde. Die IR-Daten sprechen für lineare Verbrückungen über die Cyanoliganden und machen zusammen mit den magnetischen Messungen wahrscheinlich, daß Fe(III) stets am C-Ende und folglich Zink am N-Ende gebunden ist. Durch die bei 2095 cm^{-1} zusätzlich auftretende Bande einer ν_{as}-C-N-Schwingung gibt sich die Anwesenheit von etwas Fe(II) in C-Koordination zu erkennen, ohne aber das Analysenergebnis für $CsZnFe(CN)_6$ zu beeinflussen. Es ist daher unwahrscheinlich, daß ein Ladungsausgleich durch nennenswerte Mengen zusätzlich eingebauter Cäsiumionen erfolgt. Auch ein partieller Ersatz von Zn^{II} durch Fe^{III} ist nur in beschränktem Umfang denkbar, ohne sich in einer merklichen Erhöhung des magnetischen Momentes auszuwirken, weil ja in N-Koordination high spin Fe(III) mit 5 ungepaarten Elektronen zu erwarten wäre. Für das Berliner Braun wurde aber nachgewiesen (37), daß Spuren Wasser im Festkörper eine Fe(III)-Reduktion gemäß

$$Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6] + 2\ H_2O \rightarrow Fe^{2+} + [Fe^{II}(CN)_5]^{3-} + NH_4 + CO_2$$

bewirken und so das Auftreten von Fe^{II}-C-Banden erklären können. Ein analoger Vorgang könnte sich bei der Verbindung $CsZnFe(CN)_6$ abspielen, wobei das entstehende NH_4^+ auf den Lücken des Gitters Platz fände.

Bemerkenswert ist der exotherme Charakter der Thermolysereaktion von $CsZnFe(CN)_6$ zu $CsZnFe(CN)_5$ und $(CN)_2$, der wegen der

endothermen Natur von Dicyan auf einen anderweitigen Gewinn an Bindungs- und/oder Gitterenergie hinweist. Tatsächlich schrumpft die Gitterkonstante unter Erhaltung der kubischen Struktur von 10.43 auf 10.39 Å. Darin kommt eine Verkürzung der Fe^{II}-C- im Vergleich zur Fe^{III}-C-Bindung zum Ausdruck, die eine Folge stärkerer d_π - π^*-Rückbindung ist. Im IR-Spektrum zeigt sich dies in der langwelligen Verschiebung der C-N-Valenzschwingung von 2170 nach 2095 cm^{-1}.

Die Erhaltung der kubischen Struktur in der Verbindung $CsZnFe(CN)_5$ erstaunt zunächst, auch wenn die Ueberstruktur mit geordneter Cäsiumverteilung dabei nicht bestehen bleibt. Aber von vielen Beispielen komplexer Cyanide $M'_k[M(CN)_6]_\ell \cdot xH_2O$ ist bekannt, daß die Verbindungen Leerstellen im Gitter der Kationen und Anionen haben können (131). Im $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ fanden Ludi und Güdel (92), daß 1/3 der Co-, C- und N-Positionen unbesetzt sind und trotzdem der kubisch flächenzentrierte Typ beibehalten wird. Aehnliche Verhältnisse im Sinne einer Fehlordnung wird man für $CsZnFe(CN)_5$ annehmen können. Dabei ist auch an die Möglichkeit eines kompletten Anionengitters zu denken, weil überschüssige Kationen ja mit auf den von Cäsium nur z.T. besetzten Lücken untergebracht werden können, in denen sonst oft Kristallwasser sitzt. Die Formulierung $(Cs_{1.2}Zn_{0.2}Fe_{0.2})ZnFe(CN)_6$ möge dieses andeuten.

Wie aus den magnetischen Messungen hervorgeht, befindet sich mehr als ein Drittel der Fe(II)-Ionen im high-spin-Zustand. Dies wird durch Mößbauer-Spektren bestätigt, die bei Messungen oberhalb 280°C neben einem low-spin-Fe(II)-Signal (Isomerieverschiebung δ = -0.42 $mm \cdot s^{-1}$) ein schwächeres Dublett (δ = +0.7 $mm \cdot s^{-1}$, Quadrupolaufspaltung ΔE^Q = 0.33 $mm \cdot sec^{-1}$) zeigen, wie es für high spin Fe(II) typisch ist. Damit kann als erwiesen gelten, daß ein Teil des Fe(II) sich in N-Koordination und daher im high-spin-Zustand befindet und sich allgemein Zn^{II} und Fe^{II} teilweise auf ihren Plätzen ersetzen, was mit einer partiellen Bindungsinversion gleichbedeutend ist. Da diese in der Ausgangsverbindung nicht bestand, dürfte an der exothermen Bildung von $CsZnFe(CN)_5$ auch die Entropiezunahme wesentlich beteiligt sein.

5. Untersuchungen zum Bindungsverhalten an der Verbindung $CsFe(CN)_3$

Zur Darstellung von Fluorelpasolithen $A_2BM^{III}F_6$ (A, B = Alkaliionen, $r_B < r_A$, M = Uebergangsmetallion) (10, 63,5, 11) waren im Arbeitskreis auch entsprechend zusammengesetzte Hexacyanoverbindungen verwendet worden, die dann im Fluorstrom erhitzt wurden (63, 62). Bei der Präparation der benötigten Cyanide waren diese Verbindungen z. T. in Form von Einkristallen erhalten worden. Da außer den Strukturen der zu den kubischen Elpasolithen zählenden Verbindungen $Cs_2LiM^{III}(CN)_6$ (4,118,140) bis vor kurzem nichts über die Kristallstrukturen anderer Vertreter $A_2BM^{III}(CN)_6$ bekannt war, wurde in diesem Zusammenhang auch eine röntgenografische Einkristallstrukturbestimmung am Beispiel der monoklinen Verbindung $Cs_2KFe(CN)_6$ (63) vorgenommen. Die inzwischen auch von anderen Autoren (49) bestätigten Ergebnisse zeigten, daß es sich hierbei um eine verzerrte Elpasolithstruktur handelt, die völlig analog zur Kryolithstruktur (105) der Fluoride $Na_3M^{III}F_6$ zu sehen ist und auch in derselben Raumgruppe C_{2h}^5-$P2_1/n$ mit 2 Formeleinheiten pro Zelle kristallisiert (63).

Da Fluoride A_2BMF_6 bei Vergrößerung des Toleranzfaktors $t = \sqrt{2}(r_A + r_F)/(r_B + r_M + 2r_F)$ von der Kryolith- in die Elpasolith-Struktur übergehen (10), sollte versucht werden, daraufhin auch Cyanide mit größeren Kationen $A = NR_4^+$ ($R = CH_3$, C_2H_5) herzustellen. Unter den gebildeten Verbindungen konnten jedoch bis jetzt keine neuen kubischen Vertreter identifiziert werden (vgl. Abschnitt 6.). Eine kubisch kristallisierende Substanz hinterblieb aber bei der thermischen Zersetzung von $[N(CH_3)_4]_2CsFe(CN)_6$. Wie die Analyse zeigte, war dabei die Fe(II)-Verbindung $CsFe(CN)_3$ entstanden, die nach ihrer Gitterkonstante von a = 5.208 Å als Perovskit aufzufassen ist und dem schon von Keggin und Miles (84) berichteten $KFe(CN)_3$ entspricht. Von Röntgenpulveraufnahmen an $CsFe(CN)_3$ ist ein Hinweis

auf eine Verdoppelung der Gitterkonstanten, die bei der vermuteten Isotypie mit dem kubischen Elpasolith $Cs_2MgFe^{II}(CN)_6$ (142) auftreten müßte, nicht zu erwarten. Zur Klärung der damit verbundenen Frage, ob die Cyanogruppen in ungeordneter oder gemäß CN - Fe - NC - Fe -CN geordneter Orientierung vorliegen, sollten daher auch hierauf empfindlicher ansprechende Methoden herangezogen werden: neben magnetischen und IR-spektroskopischen kommen hier vor allem Möβbauer-spektroskopische Messungen in Betracht.

5. 1 Abhängigkeit des Bindungsverhaltens der Verbindung $CsFe(CN)_3$ von der Temperatur

5. 1. 1 Röntgenografische Untersuchungen

Die mit CuK_α-Strahlung im Bereich $15 < 2\,\theta < 60^\circ$ beobachtbaren Reflexe konnten alle kubisch primitiv mit $a = 5.20_8$ Å indiziert werden. In Tabelle 5. 1 wird die Indizierung angegeben.

Tabelle 5. 1 Röntgeninterferenzen der Verbindung $CsFe(CN)_3$, CuK_α-Strahlung
$a = 5.208(2)$ Å

h	k	l	$2\,\theta_{obs}$	$2\,\theta_{calc}$	Int(rel)	d_{obs}
1	0	0	17.04	17.02	5	5.203
1	1	0	24.14	24.16	100	3.686
1	1	1	29.72	29.71	22	3.005
2	0	0	34.44	34.44	32	2.604
2	1	0	38.64	38.66	6	2.330
2	1	1	42.54	42.52	28	2.125
2	2	0	49.54	49.51	14	1.840
3	1	0	55.89	55.82	12	1.645

5. 1. 2 IR - spektroskopische Untersuchungen

Die Substanz wurde in Nujol-Verreibung im Bereich von 4000 bis 250 cm^{-1} und in Form eines Polyäthylenpresslings im Bereich 440 - 70 cm^{-1} (Polytec FIR 30) untersucht. In Tabelle 5. 2 sind die Bandenlagen und Zuordnungen von $CsFe(CN)_3$ in Anlehnung an die von $Cs_2MgFe(CN)_6$ (143) und $K_4Fe(CN)_6$ (31) angegeben. In Abbildung 5. 1 wird das IR-Spektrum des $CsFe(CN)_3$ gezeigt. Auffällig ist dabei besonders die symmetrische Aufspaltung der Bande bei 220 cm^{-1} auf die im Diskussionsteil eingegangen wird.

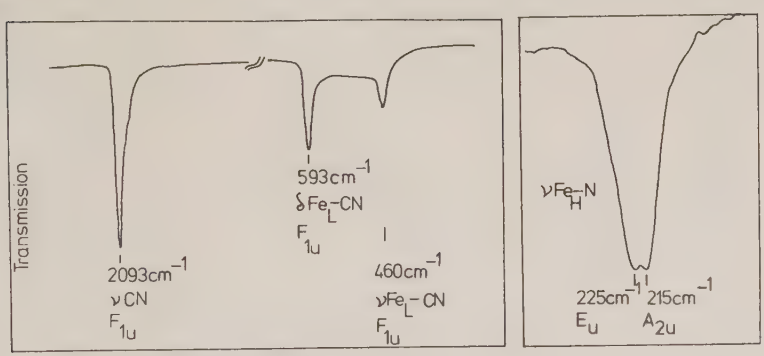


Abb. 5. 1 IR-Spektrum der Verbindung $CsFe(CN)_3$

$CsFe(CN)_3$ [cm^{-1}]	$Cs_2MgFe(CN)_6$ [cm^{-1}] ( )	$K_4Fe(CN)_6$ [cm^{-1}]	Klasse	Typ
2093	2092	2041	F_{1u}	ν CN
593	590	585	F_{1u}	δ Fe_L-CN
460	474	415	F_{1u}	ν Fe_L-CN
	298		F_{1u}	ν Mg - N
225			E_u	ν Fe_H- N
215			A_{2u}	ν Fe_H- N

Tab. 5. 2 Bandenlagen und Zuordnungen der IR-Spektren von $CsFe(CN)_3$, $Cs_2MgFe(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6$

5. 1. 3 Magnetische Messungen

Abbildung 5. 2 zeigt den Temperaturverlauf der reziproken Molsuszeptibilitäten, der für T > 20 K durch eine Curie-Weiss-Gerade mit den Parametern μ_{CW} = 3.83 B.M. und θ = -3 K beschreibbar ist. Das auf die einfache Formel $CsFe(CN)_3$ bezogene Moment von 3.83 B.M. wird verständlich, wenn man für die Hälfte des Fe^{II} den diamagnetischen low spin Zustand t_{2g}^6 annimmt (Fe^{II}_{LS}). Die verdoppelte Formel $Cs_2Fe^{II}_{HS}Fe^{II}_{LS}(CN)_6$ ergibt dann $\mu_{CW} = \sqrt{2} \cdot 3.83 = 5.42$ B.M. . Dieser Wert ist zwar gegenüber dem spin-only-Magnetismus für $t_{2g}^4 e_g^2$ von 4.90 B.M. deutlich erhöht, wird aber für high-spin Fe^{II}_{HS} üblicherweise in diesem Bereich beobachtet.

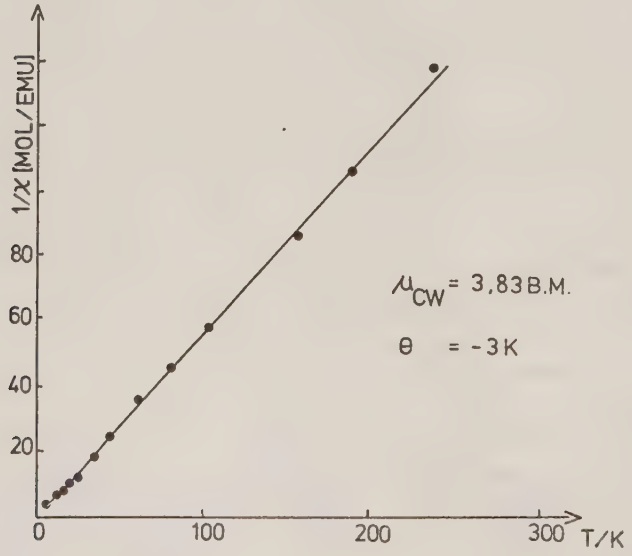


Abb. 5. 2 Temperaturabhängigkeit der reziproken Molsuszeptibilität der Verbindung $CsFe(CN)_3$

Der erhöhte Magnetismus ist auf Bahnbeiträge zurückzuführen, die mit dem $^5T_2$ - Grundterm des high-spin Fe^{II} im

Oktaederfeld und dessen Aufspaltung durch eine axiale Feldkomponente zusammenhängen. (vgl. Abb. 5.3) Daher wird eine Auswertung der magnetischen Momente als Funktion von k_BT/λ' nach dem Figgis-Verfahren (44) möglich, das eine Ermittlung der tetragonalen Feldkompo - nente erlaubt. Abbildung 5. 4 zeigt die bestmögliche Anpas - sung mit den Parametern $v = -0.5$, $k = 0.7$, $\lambda' = -90\ cm^{-1}$ und $\Delta = 45\ cm^{-1}$.

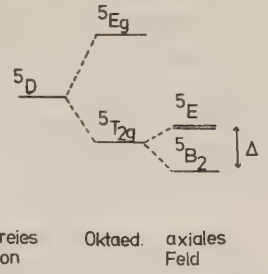


Abb. 5. 3 Vereinfachtes Termschema eines ^5D-Zustandes

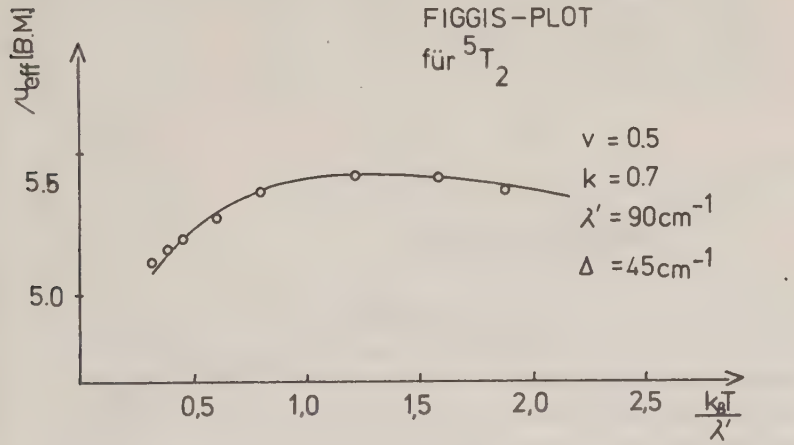


Abb. 5. 4 Anpassung der experimentellen μ_{eff}-Werte an berechnete Kurvenverläufe für einen $^5T_2$ - Term

5. 1. 4 Mößbauer - Untersuchungen

5. 1. 4. 1 Messung und Auswertung

Messungen an ^{57}Fe in $CsFe(CN)_3$ wurden im Temperaturbereich $4.2 \leq T \leq 600$ K durchgeführt und relativ gegen eine 10 mCi $^{57}Co(Pd)$-Quelle bei Raumtemperatur aufgenommen. Der experimentelle Aufbau ist an anderer Stelle beschrieben (113).

Zur Ermittlung der charakteristischen Mössbauer-Parameter (Isomerieverschiebung δ, Linienintensität A und Quadrupolaufspaltung ΔE^Q) wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate Lorentzlinien an die Spektren angepaßt. Dazu wurden Lage, Amplitude und Halbwertsbreite Γ der Absorptionslinien als freie Parameter variiert. Als Maß für die Güte der Anpassung wurde der χ^2 - Test verwendet (vgl. Tabelle 5. 3)

Werte für die Isomerieverschiebung δ, Quadrupolaufspaltung ΔEQ und Halbwertsbreite Γ, sowie für das Verhältnis der Flächen A des Resonanzeffekts von FeII high spin zu FeII low spin für einige ausgewählte Temperaturen T. Die Werte der Isomerieverschiebung sind gegen Fe(Pd) bei Raumtemperatur T = 298 K angegeben.

T / K	$\delta(^1A_1)$ / mm · s^{-1}	$\delta(^5T_2)$ / mm · s^{-1}	$\Delta EQ(^5T_2)$ / mm · s^{-1}	$\Gamma(^1A_1)$ / mm · s^{-1}	$\Gamma(^5T_2)$ / mm · s^{-1}	$A(^5T_2)/A(^1A_1)$	χ^2 / Kanal
4,2	—0,197(5)	1,055(5)	0,577(8)	0,350(8)	0,445(8)	1,02	1,07
80	—0,199	1,040	0,354	0,337	0,415	0,97	1,05
180	—0,225	0,986	0,268	0,314	0,395	0,95	1,02
296	—0,279	0,917	0,168	0,302	0,340	0,89	1,1
375	—0,316	0,880	0,063	0,305	0,320	0,88	1,08
417	—0,337	0,853	< 0,05	0,300	0,315	0,87	1,04
573	—0,410	0,757	–	0,290	0,310	0,84	1,06

Tabelle 5. 3

5. 1. 4. 2 Isomerieverschiebung

Abbildung 5. 5 zeigt drei ausgewählte Mößbauerspektren, die bei drei verschiedenen Absorbertemperaturen T aufgenommen wurden. Bei höheren Temperaturen werden zwei Absorptionslinien beobachtet. Eine davon spaltet bei tiefen Temperaturen auf. Darin zeigt sich das Vorliegen von zwei verschiedenen Fe-Sorten in $CsFe(CN)_3$, wie das schon aus den magnetischen Messungen abgeleitet wurde. Nach der Größe der Isomerieverschiebung δ = -0.279(5) mms^{-1} (T = 295 K) ist der bei negativen Geschwindigkeiten liegenden Einzellinie ein low spin konfiguriertes Fe(II) ($t_{2g}^6 e_g^0$) zuzuordnen. Die Isomerieverschiebung δ = 0.917(5) mms^{-1} (T = 295 K) des bei positiven Geschwindigkeiten liegenden Dubletts fällt in den Bereich, der für high spin Fe(II) ($t_{2g}^4 e_g^2$) zu erwarten ist. Der Vergleich mit den in der Literatur angegebenen Isomerieverschiebungen für

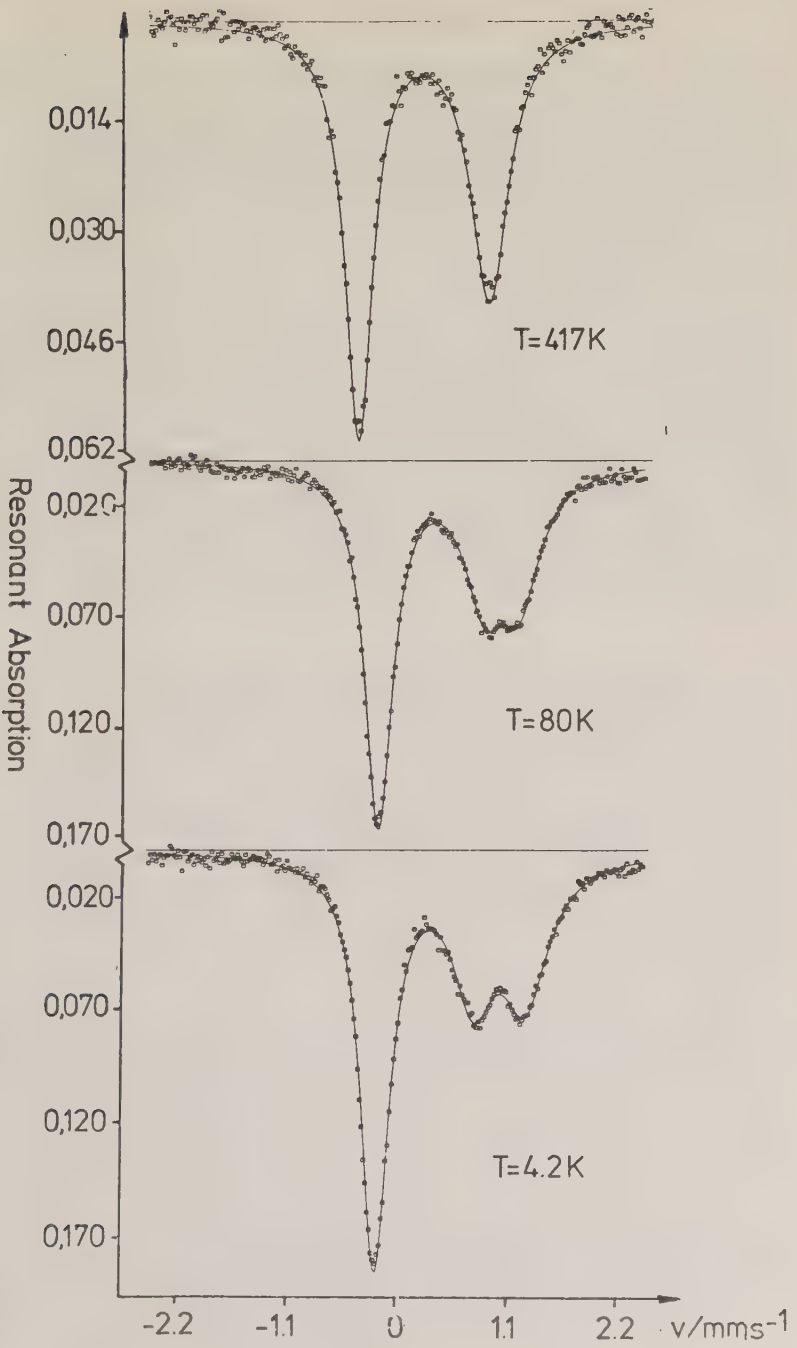


Abb. 5. 5 Möβbauer-Spektren von $CsFe(CN)_3$ bei verschiedenen Absorbertemperaturen

$K_4Fe(CN)_6$, $\delta(^1A_1) = -0.220(5)$ mms^{-1} (114) bzw. für $Fe(phen)_2(NCS)_2$, $\delta(^5T_2) = 1.15(1)$ mms^{-1} (85) legt nahe, daß das in $CsFe(CN)_3$ beobachtete low-spin-Eisen (Fe^{II}_{LS}) vom Kohlenstoff und das high-spin-Eisen (Fe^{II}_{HS}) vom Stickstoff der Cyanogruppe koordiniert ist.

5. 1. 4. 3 Linienintensität

Quantitative Angaben über das Mengenverhältnis der demnach in $CsFe(CN)_3$ anzunehmenden $Fe^{II}_{LS}C_6$- und $Fe^{II}_{HS}N_6$ - Gruppierungen sind den Intensitäten $A(^1A_1)$ und $A(^5T_2)$ der beiden Möβbauer-Linien zu entnehmen. Wenn man die Stärke der Resonanzabsorption A, d. h. die Flächen unter den Absorptionslinien, in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt, ergeben sich Informationen über das gitterdynamische Verhalten der entsprechenden Fe-Atome.

In der Näherung des dünnen Absorbers gilt $A \alpha f.n$, wobei f der Debye-Waller-Faktor und n die Zahl der Resonanzatome pro cm^3 des Absorbers ist. Die Ermittlung von n setzt die Kenntnis des Temperaturverhaltens der Debye-Waller-Faktoren f(T) für die beiden Eisenatome in den Zuständen $^5T_{2g}$ und $^1A_{1g}$ voraus. Da diese am absoluten Nullpunkt als näherungsweise gleich angenommen werden dürfen, kann aus dem für $CsFe(CN)_3$ bei T = 4.2 K ermittelten Flächenverhältnis $A(^5T_2)/A(^1A_1) \approx 1$ (vgl. Tab. 5. 3) auf ein Mengenverhältnis von $n(Fe^{II}_{HS})/n(Fe^{II}_{LS}) \approx 1$ geschlossen werden.

Mit zunehmender Temperatur wird dieses Flächenverhältnis allerdings kleiner und beträgt für Raumtemperatur nur noch etwa 0.9. Die Ursache für diese Reduzierung kann einmal in einer Aenderung des Quotienten $n(Fe^{II}_{HS})/n(Fe^{II}_{LS})$ mit der Temperatur bestehen, d.h. in einem Konfigurationswechsel $^5T_{2g}(t^4_{2g}e^2_g) \rightarrow {}^1A_{1g}(t^6_{2g})$. Zum anderen ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß sich durch verschiedene Temperaturabhängigkeiten f(T) das Verhältnis der Debye-Waller-

Faktoren der beiden Eisenpositionen ändert.

Da die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen eine weitgehende Temperaturunabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} ergeben haben, ist die erstgenannte Möglichkeit eines mit zunehmender Temperatur begünstigten Uebergangs high → low spin auszuschließen. Sie ist auch unwahrscheinlich, weil in der Regel nur der umgekehrte Fall eines mit der Temperatur zunehmenden high spin-Anteils beobachtet wird. Daher ist zu vermuten, daß die bei höherer Temperatur eintretende Rduzierung des Intensitätsverhältnisses $A(^5T_2)/A(^1A_1)$ durch einen niedrigeren Debye-Waller-Faktor für Fe^{II}_{HS}, d.h. eine geringere Ankopplung des high spin Eisens an das Restgitter zustandekommt. Dies ist mit der Annahme einer schwächeren Bindung Fe^{II}_{HS} - N und einem größeren Bindungsabstand im Vergleich zu Fe^{II}_{LS}- C im Einklang.

5. 1. 4. 4 Quadrupolaufspaltung

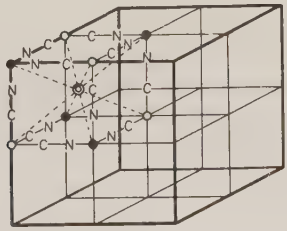
Die Anpassung von Lorentzlinien an die ^{57}Fe-Mössbauer-Spektren des $CsFe(CN)_3$ ergibt für die low spin konfigurierte $Fe^{II}_{LS}(^1A_1)$-Position eine Einzellinie und damit $\Delta E^Q(^1A_1) \approx 0$. Die geringfügige Temperaturabhängigkeit der Linienbreite Γ könnte auf eine kleine Störung der O_h - Symmetrie des umgebenden Oktaeders hinweisen.

Für die high spin konfigurierte $Fe^{II}_{HS}(^5T_2)$-Position wird hingegen im Tieftemperaturbereich eine Quadrupolaufspaltung $\Delta E^Q(^5T_2)$ beobachtet. Sie zeigt eine relativ drastische Temperaturabhängigkeit und verschwindet oberhalb von etwa T = 400 K(vgl. Abb. 5. 5).

5. 1. 4. 5 Diskussion der Meßergebnisse

Nach den vorliegenden Mößbauer-Untersuchungen enthält die Verbindung $CsFe(CN)_3$ high und low spin Fe(II) im Verhältnis 1:1, so daß die Formulierung $Cs_2Fe^{II}_{HS}Fe^{II}_{LS}(CN)_6$ ange-

zeigt ist. Die Vermutung, daß die Verbindung wie $Cs_2MgFe^{II}(CN)_6$ als Elpasolith und im speziellen als Fe^{II}_{HS}-Homologes der genannten Magnesiumverbindung aufzufassen ist, wird durch die magnetischen und IR-spektroskopischen Befunde erhärtet. Abbildung 5. 6. wird der Strukturvorschlag gezeigt.



Fe-C≡N-Fe-N≡C-Fe

○ Fe^{II}_{ls} ● Fe^{II}_{hs} ◎ Cs

Abb. 5. 6 Ausschnitt aus der Elementarzelle des $Cs_2Fe^{II}_{HS}Fe^{II}_{LS}(CN)_6$

Durch eine röntgenografische Einkristallstrukturanalyse an $Cs_2MgFe(CN)_6$ ist die oktaedrische Koordination des Magnesiums durch 6 N der Cyanogruppen sichergestellt (142). Das für $Cs_2Fe^{II}_{HS}Fe^{II}_{LS}(CN)_6$ beobachtete magnetische Moment von 5.42 B.M. besitzt einen Wert, der für sechsfach stickstoffkoordiniertes Fe^{II}(high spin) auf den Magnesiumplätzen zu erwarten ist und den Momenten von z.B. μ_{eff} = 5.41 B.M. (295 K) für $[Fe^{II}(NH_3)_6][Fe_2(CO)_8]$ oder μ_{eff} = 5.49 B.M. (295 K) für $[Fe^{II}(py)_6]J_2$ entspricht (68).

Für die Zuordnung der beobachteten IR-Banden kann außer $K_4Fe(CN)_6$ (31) auch $Cs_2MgFe(CN)_6$ als Vergleichssubstanz herangezogen werden, an der ausführliche IR- und Raman-Untersuchungen an Einkristallen durchgeführt worden sind (143). Wie

in Tabelle 5. 2 zusammengestellt, ist die kurzwelligste Bande im Spektrum von $CsFe(CN)_3$ der C-N-Valenzschwingung zuzuordnen. Ihre Lage bei 2090 cm^{-1} ist typisch für eine verbrückende Cyanogruppe, die mit ihrem Kohlenstoffende an Fe^{II}_{LS} gebunden ist (130). Die gefundene kurzwellige Verschiebung dieser Bande und der oktaedrischen Valenz- und Deformationsschwingungen Fe^{II}_{LS} - CN in $Cs_2Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6$ gegenüber dem Spektrum isolierter $Fe(CN)_6^{4-}$ -Oktaeder (31) wird analog auch bei anderen Cyanokomplexen beobachtet, in denen der Cyanidligand als lineare Brücke auftritt (130). In Ergänzung der Möβbaueruntersuchungen, die nur zwei Eisenlagen erkennen lassen und somit eine statistische Verteilung der CN-Orientierungen ausschließen, deuten die IR-spektroskopischen Ergebnisse an $Cs_2Fe^{II}_{HS}Fe^{II}_{LS}(CN)_6$ auf lineare Sequenzen - CN - Fe_{HS}- NC - Fe_{LS}- CN- hin, wie sie in der Elpasolithstruktur in allen drei Raumrichtungen gegeben sind.

Während die drei genannten IR-Banden der Rasse F_{1u} unaufgespalten sind und somit eine weitgehende Einhaltung der O_h - Symmetrie am C-koordinierten Fe^{II}_{LS} anzeigen, ist die O_h -Symmetrie am N-koordinierten Fe^{II}_{HS} offensichtlich gestört. Im Gegensatz zur regulär oktaedrischen Koordination, die Magnesium in $Cs_2MgFe(CN)_6$ aufweist (142,143), spricht die beobachtete Aufspaltung der Fe^{II}_{HS}-NC-Valenzschwingung für eine tetragonale oder trigonale Deformation des $Fe^{II}_{HS}N_6$-Oktaeders. Entsprechend sind die beiden langwelligsten Banden im IR-Spektrum des $Cs_2Fe_2(CN)_6$ je einer Schwingung der Rassen E_u und A_{2u} zuzuordnen. Auf eine Deutung dieser Deformation wird im Zusammenhang mit der beobachteten Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung $E^Q(^5T_2)$ der von high spin Eisen(II) herrührenden Mössbauerlinie noch eingegangen.

Vorher sollen noch die Abstandsverhältnisse diskutiert werden, die sich aus dem Vergleich von $Cs_2Fe_{HS}Fe_{LS}(CN)_6$ mit dem kubisch in der Raumgruppe Fm3m kristallisierenden $Cs_2MgFe(CN)_6$ ergeben (142). Die für die Magnesiumverbindung gefundene Gitterkonstante von a = 10.446 Å setzt sich nach a/2 = (Fe-C) + (C-N) + (N-Mg) = 1.900 + 1.138 + 2.182 Å = 5.220 Å aus den genannten Abstanswerten zusammen, die durch

die Strukturbestimmung auf mindestens ± 0.01 Å genau ermittelt wurden (142). Die Röntgenpulveraufnahme von $Cs_2Fe_2(CN)_6$ läßt eine Verdoppelung der Gitterkonstanten wegen der Gleichheit der M^{II}-Ionen un des schwachen Streueffekts der nicht exakt in der Mitte zwischen diesen liegenden Cyanogruppen nicht erkennen. Der gefundene Wert a = 5.208 Å entspricht einer perovskitanalogen primitiven Pseudozelle. Entgegen der Erwartung, die sich auf die Größe der tabellierten Ionenradien (125,126) für oktaedrisch koordiniertes Mg^{II} (0.72 Å) bzw. Fe^{II}_{HS}(0.78 Å) stützt, ist diese Pseudozelle etwas kleiner als die der Magnesiumverbindung. Offensichtlich ist der Fe^{II}_{HS}-Radius hier durch Kovalenz erniedrigt. Wenn man die Fe-C- und C-N-Abstände von $Cs_2MgFe(CN)_6$ übernimmt, ergibt sich ein Wert für Fe^{II}_{HS}-N = 2.170 Å, der gut mit den Angaben für z.B. $Fe(bipy)_2(CNS)_2$, Fe^{II}_{HS} - N = 2.09/2.17/2.17 Å (je 2x) übereinstimmt (86).

Aus diesem im Vergleich zu Fe^{II}_{LS}-C wesentlich größeren Bindungsabstand erklärt sich einerseits die langwelligere Lage der Fe^{II}_{HS}-N-Valenzschwingung. Andererseits rechtfertigt sich so die Annahme, daß die charakteristischen Schwingungsmode des $Fe^{II}_{HS}(^5T_2)$ leichter thermisch anzuregen sind und so eine stärkere Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors f ($^5T_2$) ergeben, die zur Erklärung des mit zunehmender Temperatur zunehmend reduzierten Flächenquotienten $A(^5T_2)/A(^1A_1)$ angeführt wurde. Die Temperaturabhängigkeit der ebenfalls dem Mößbauerspektrum zu entnehmenden Quadrupolaufspaltung $E^Q(^5T_2)$, die eindeutig auf eine gestörte O_h-Symmetrie des $Fe^{II}_{HS}N_6$-Oktaeders hinweist, soll im folgenden eingehender diskutiert werden.

Die ^{57}Fe-Quadrupolaufspaltung kann allgemein durch die Beziehung

$$\Delta E^Q = |1/2\ e^2Q\sqrt{1+\frac{\eta^2}{3}}\ \{(1-R)q_{val} + (1-\gamma_\infty)_{git}\}|$$

dargestellt werden. Dabei sind q_{val} bzw. q_{git} die elektrischen Feldgradienten des Valenzelektronen- bzw. Gitterbeitrags, R bzw. γ_∞ die Sternheimerfaktoren und Q das Quadrupol-

moment des 14.4 keV-Niveaus. Zur Vereinfachung der Diskussion soll Axialsymmetrie des elektrischen Feldgradienten, also $\eta = 0$ angenommen werden. Ausserdem sei davon ausgegangen, daß für die $Fe^{II}_{HS}(^5T_2)$-Position der Gitterbeitrag zum elktrischen Feldgradienten klein ist gegenüber dem Valenzbeitrag, so daß $(1-\gamma_\infty)q_{git} \ll (1-R)q_{val}$ gilt. Diese Voraussetzung erscheint erlaubt, da die Quadrupolaufspaltung $\Delta E^Q(^1A_1)$ der low spin konfigurierten Fe^{II}-Position vernachlässigbar ist. Für die o. a. Gleichung ergibt sich aufgrund der vorgenommenen Vereinfachungen

$$\Delta E^Q = |1/2\ e^2Q(1-R)q_{val}|$$

Der Beitrag q_{val} rührt von der nicht kugelsymmetrischen Ladungsverteilung des sechsten 3d Elektrons her. Im Grundzustand koppeln die Elektronen des freien $Fe^{2+}(d^6)$ zu einem ^5D-Multiplett, das im schwachen Ligandenfeld in einen $^5T_{2g}$ -Grundzustand und in einen ^5E angeregten Zustand aufspaltet. Unter dem Einfluß einer tetragonalen Feldkomponente, - nur dieser Fall soll hier diskutiert werden -, spaltet der $^5T_2$ - Zustand weiter in $^5A_1$ und ^5E auf. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung $\lambda \cdot \vec{L} \cdot \vec{S}$ hebt die fünffache Spinentartung jedes Orbitals auf. Wird der Einfluß der Kovalenz berücksichtigt, die sowohl den Bahndrehimpuls $\vec{L}$ als auch die Spin-Bahn-Kopplungskonstante λ und den Erwartungswert des Ionenradius reduziert, so kann die Quadrupolaufspaltung im T_{2g}-Raum nach (72,134) durch den Ausdruck

$$\Delta E^Q_{val} = \frac{2}{7} e^2Q(1-R)\langle r^{-3}\rangle \frac{\alpha^2\lambda}{\lambda_0} F(\Delta_1, \Delta_2, \alpha^2\lambda, T)$$

$$= 4.8\,mm\cdot s^{-1} \cdot \frac{\alpha^2\lambda}{\lambda_0} F(\Delta_1, \Delta_2, \alpha^2\lambda, T)$$

dargestellt werden, wobei α^2 den Kovalenzfaktor (≤ 1), $\lambda_0 = 103\ cm^{-1}$ die Spin-Bahn-Kopplungskonstante und $\langle r^{-3}\rangle$ den mittleren Ionenradius des freien Fe^{2+}-Ions bezeichnen. Für den Fall einer tetragonalen oder trigonalen Verzerrung des $Fe^{II}_{HS}N_6$-Oktaeders sind die Energieabstände des Grundzustands

von den ersten angeregten Bahnzuständen gleich und es gilt $\Delta_3 = \Delta_2 = \Delta_1$.

Nach der letzten Gleichung wurde die Quadrupolaufspaltung $\Delta E^Q(T)$ mittels eines Computerprogramms (134) mit Hilfe geeigneter Parameter $\alpha^2\lambda$ und Δ_3 als Funktion der Temperatur simuliert. Es zeigte sich, daß für Temperaturen $T > 280K$ eine Uebereinstimmung zwischen theoretischem und experimentell bestimmtem Verhalten nicht zu erzielen ist. Die beste Approximation für den Tieftemperaturbereich erreichten wir mittels der Parameterwerte: $\alpha^2\lambda = -60\ cm^{-1}$ und $\Delta_3 = 43\ cm^{-1}$ (vgl. Abb. 5. 7)

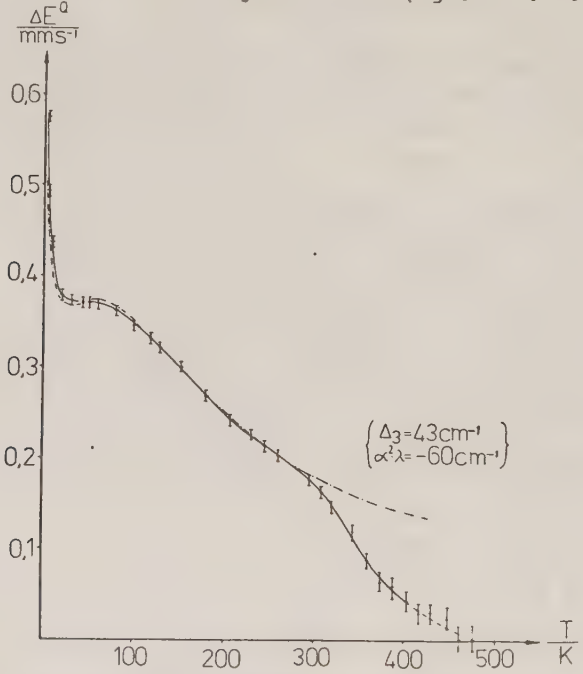


Abb. 5. 7 Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung $E^Q(^5T_2)$ in $CsFe(CN)_3$. Die strichpunktierte Kurve gibt mit den Werten $\alpha^2\lambda = -60cm^{-1}$ und $\Delta_3 = 43\ cm^{-1}$ den theoretischen Verlauf der elektrischen Quadrupolwechselwirkung an.

Die Temperaturabhängigkeit und der kleine Betrag der Quadru-

polaufspaltung ΔE^{Q}_{val} ist durch das Verhältnis $\Delta_3/\alpha^2\lambda$ bestimmt. Denn gilt $\Delta_3/\alpha^2\lambda \leq 1$, so sind die Dublett- und Singulettbahnzustände infolge der Spin-Bahn-Wechselwirkung überlappt. Setzt man für die Kopplungskonstante λ die des freien Fe^{2+}-Ions ein, so ergibt sich damit ein Kovalenzfaktor von etwa $\alpha^2 = 0.6$. Die in der Literatur für $Fe^{II}(^5T_2)$-Verbindungen mitgeteilten α^2-Werte liegen im Bereich zwischen 0.6 und 0.9 (72). Der hier gefundene Kovalenzfaktor ist sicherlich etwas zu klein, da für die Kopplungskonstante aufgrund kovalenter Bindungsanteile $\lambda<\lambda_0$ gilt. Eine detaillierte Diskussion setzt jedoch die Kenntnis der genauen Struktur, d.h. Einkristalluntersuchungen, voraus.

Die Auswertung der magnetischen Messung führt zu Ergebnissen, die gut mit denen des Mößbauer-Experiments übereinstimmen. Für den Orbital-Reduktionsfaktor k wird dort 0.7, für die Aufspaltung des Grundzustandes $\Delta = 45\ cm^{-1}$ gefunden. Die Spin-Bahn-Kopplungskonstante wird mit $\lambda' = -90\ cm^{-1}$ um 10 % niedriger als im freien Ion gefunden.

Abbildung 5. 7 ist zu entnehmen, daß für Temperaturen über 300 K die $\Delta E^{Q}(^5T_2)$-Werte mittels der angegebenen Gleichung nicht mehr darstellbar sind und offensichtlich einer anderen Gesetzmäßigkeit gehorchen. Die Vermutung liegt nahe, daß die für $Cs_2Fe_2(CN)_6$ beobachtete Verzerrung der Oktaeder im Tieftemperaturbereich durch einen statischen Jahn-Teller-Effekt bedingt ist, der für Temperaturen oberhalb von T = 300 K in einen dynamischen Effekt übergeht. Ist die Reorientierungsfrequenz Ω_R, mit der sich die Vorzugsrichtung des elktrischen Feldgradienten im dynamischen Bereich ändert, größer als die reziproke charakteristische Beobachtungszeit im Mössbauer-Experiment, so ist eine Ausmittelung der tetragonalen Komponente, d.h. das Verschwinden der Quadrupolaufspaltung die Folge.

5. 2 Abhängigkeit des Bindungsverhaltens vom Druck

5. 2. 1 Problemstellung

Im vorangegangenen Abschnitt wurden die Fe^{II}_{HS}-N-Bindungsabstände in $CsFe^{II}_{HS}Fe^{II}_{LS}(CN)_6$ zu 2.17 Å abgeschätzt. Für das zum Vergleich mit einem mittleren Fe^{II}_{HS}-N-Abstand von 2.14 Å angeführte $Fe(bipy)_2(CNS)_2$ findet König (86) einen temperaturabhängigen $^5T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$ Uebergang, der mit einer Bindungsverkürzung auf 2.02 Å in der low spin Phase verbunden ist.

Ausgehend von dieser die Erwartung bestätigenden Beobachtung, daß ein high → low spin Uebergang die Fe-N-Bindung verkürzt, wurde nun umgekehrt versucht, durch Hochdruckanwendung einen high → low spin Uebergang für das N-gebundene Eisen(II) in der Verbindung $CsFe(CN)_3$ zu induzieren. Dazu wurden ^{57}Fe-Mössbauer- und IR-Spektren unter währendem Druck aufgenommen. Der für die Möβbauer-Experimente notwendige experimentelle Aufbau wird bei (115) beschrieben. Ueber die experimentelle Durchführung der IR-Hochdruckmessungen wird bei (66) berichtet.

5. 2. 2 Möβbauer-Effekt zur Untersuchung von Konfigurationsumwandlungen

Für die Grundzustände $^5T_{2g}$ und $^1A_{1g}$ des Fe(II) werden im allgemeinen charakteristische verschiedene ^{57}Fe-Möβbauer-Spektren gemessen. Die Möβbauer-Parameter Resonanzabsorption A(p), Isomerieverschiebung δ(p) und Quadrupolaufspaltung $\Delta E^Q(p)$ sind geeignete Meβgröβen zur detaillierten Verfolgung eines Fe^{II}_{HS} - Fe^{II}_{LS} - Konfigurationswechsels als Funktion des Druckes (p).

Dabei kommt der Resonanzabsorption A(p) zur Identifizierung des $Fe^{II}_{HS}/Fe^{II}_{LS}$-Uebergangs eine besondere Rolle zu. Sie ist proportional der Zahl der high bzw. low spin konfigurierten Fe-Atome. In Abbildung 5. 8 werden fünf ausgewählte Möβbauer-Spektren gezeigt, die bei verschiedenen Drucken p aufgenommen

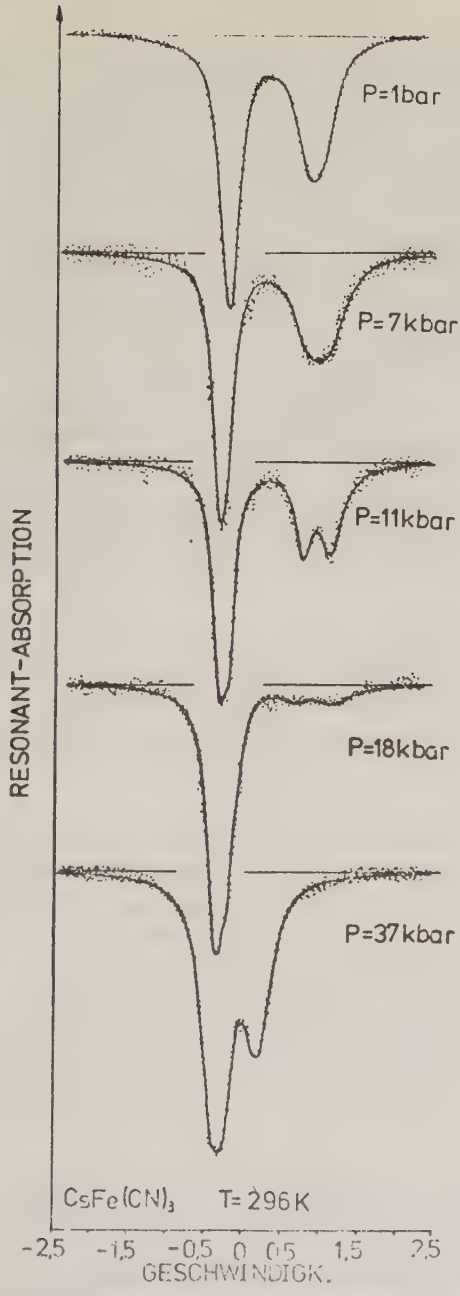


Abb. 5. 8 Mößbauer-Hochdruck-Spektren der Verbindung $CsFe(CN)_3$

wurden. Bei niedrigen Drucken werden zwei Absorptionslinien beobachtet. Mit zunehmendem Druck spaltet eine von ihnen unter gleichzeitigem Intensitätsverlust auf. Die Intensität der anderen,bei negativer Isomerieverschiebung liegenden Linie , nimmt mit steigendem Druck zu. Zugleich bildet sich eine leichte Schulter aus. Im 37 kbar Spektrum tritt mit leicht positiver Isomerieverschiebung eine neue Linie auf, über deren Deutung noch keine Klarheit besteht. Dagegen können die anderen Linien wie im vrangegangenen Kapitel zugeordnet werden. Die im negativen Bereich liegende Einzellinie entspricht danach dem low spin Fe(II) mit C-Koordination, ihre mit steigendem Druck auftretende Schulter wird mit der Bildung von low spin Fe(II) in N-Koordination erklärt. Das bei positiver Isomerieverschiebung liegende Dublett entspricht dem high spin N-koordinierten Fe(II), dessen Tieftemperaturspektrum ebenfalls aufgespalten war.

Die Quadrupolaufspaltung der Fe^{II}_{HS}-N-Linie nimmt bei Raumtemperatur mit steigendem Druck deutlich von 0.163 $mm \cdot s^{-1}$ bei Normaldruck bis 0.350 $mm \cdot s^{-1}$ bei 19.5 kbar zu. Ein ungefähr gleich großer Effekt wird unter Normaldruck durch Abkühlung auf 80 K erreicht.

In Abbildung 5. 9 (b) wird das Verhältnis der Fläche A(p) unter dem Resonanzsignal von Fe^{II}_{HS} zur Gesamtfläche $A = A_{Fe^{II}_{HS}} + A_{Fe^{II}_{LS}}$ in Abhängigkeit vom Druck p gezeigt. Die Werte werden in Tabelle 5. 4 angegeben. Bis ca. 12 kbar steigt die Kurve linear ganz leicht an. Zwischen 12 und 14 kbar beginnt die Kurve exponentiell abzufallen, d. h. die Intensität des Fe^{II}_{HS} - Signals nimmt ab. Im Bereich des gebrochen gezeigten Kurvenabschnitts kann wegen fehlender Meßpunkte keine sichere Aussage über den tatsächlichen Verlauf gemacht werden.

Die Isomerieverschiebung des high spin Eisens ist relativ lagestabil. Dagegen steigt - wie in Abbildung 5. 9 (a) dargestellt ist - die Isomerieverschiebung beider low-spin-Eisen, Fe_{LS}-C und Fe_{LS}-N, mit zunehmendem Druck exponentiell an. Um die Reversibilität der nachgewiesenen high-spin/low-spin-

Abb. 5. 9 (a)

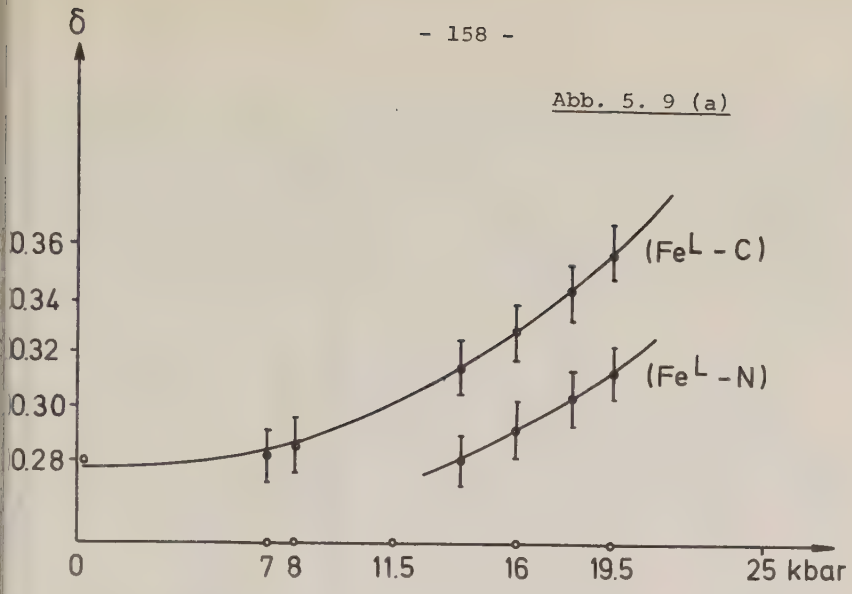


Abb. 5. 9 (b)

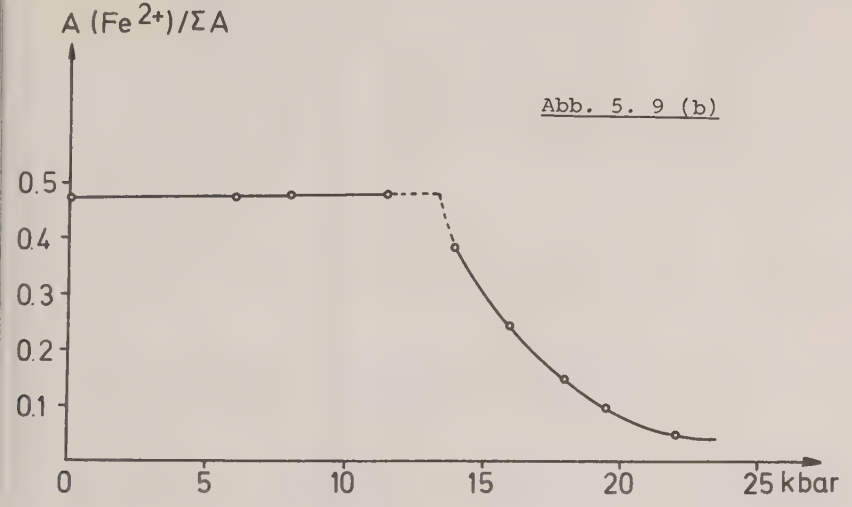


Abb. 5. 9 (a) Abhängigkeit der Isomerieverschiebung δ der low-spin-Fe(II)-Ionen in N- und C-Koordination vom Druck in der Verbindung $CsFe(CN)_3$

(b) Flächenverhältnis des high-spin-Fe(II) - Signals zur Signalgesamtfläche in Abhängigkeit vom Druck bei der Verbindung $CsFe(CN)_3$

Umwandlung zu prüfen, wurde eine Probe $CsFe(CN)_3$ in einem Gold-Tiegel 1h bei 350°C mit 40 kbar gedrückt und nach Abkühlung wieder entlastet. Von der entlasteten Probe wurde ein Mößbauer-Spektrum aufgenommen, das wieder beide Fe(II)-Konfigurationen nebeneinander zeigte. Das Fe^{II}_{HS}-Signal wies eine leichte Quadrupolaufspaltung, d.h. eine Dublettstruktur auf.

p	Fe^{II}_{HS}-N	Fe^{II}_{HS}-N	Fe^{II}_{LS}-C	Fe^{II}_{LS}-N	$A(Fe^{II}_{HS})/\Sigma A$
	$\Delta E^Q(^5T_{2g})$	$\delta(^5T_{2g})$	$\delta(^1A_{1g})$	$\delta(^1A_{1g})$	
[kbar]	[mm·s^{-1}]	[mm·s^{-1}]	[mm·s^{-1}]	[mm·s^{-1}]	
1 at	0.163	0.92(2)	-0.280	-	0.472
7	0.163	0.97(2)	-0.281	-	0.470
8	0.293	0.95(2)	-0.285	-	0.480
11.5	0.330	0.96(2)	-	-	0.485
14.0	0.328	0.95(2)	-0.314	-0.28	0.385
16.0	0.334	0.95(2)	-0.328	-0.291	0.250
18.0	0.338	0.95(2)	-0.340	-0.303	0.238
19.5	0.350	0.95(2)	-0.355	-0.312	0.120
22.0					0.06

Tab. 5. 4 Zusammenstellung der Möβbauer-Meβergebnisse aus dem Druckexperiment an $CsFe(CN)_3$

5. 2. 3 IR-spektroskopische Untersuchungen zur Konfigurationsumwandlung $^5T_2 \rightarrow {}^1A_1$ unter Druck *)

Um zu verfolgen, wie sich eine druckinduzierte Verkürzung des Fe-N-Abstandes sowie eine Aenderung des Fe^{II}-Spinzustandes auf die Lage der IR-aktiven Banden auswirkt, wurden IR-Hochdruckspektren aufgenommen. Um die Reversibilität des Vorgangs zu untersuchen, wurde sowohl bei der Drucksteigerung, als auch beim Entlastungsvorgang gemessen. In Abbil-

*) Herrn Dr. H. Ahsbahs habe ich für die Aufnahme der IR-Spektren unter Druck zu danken.

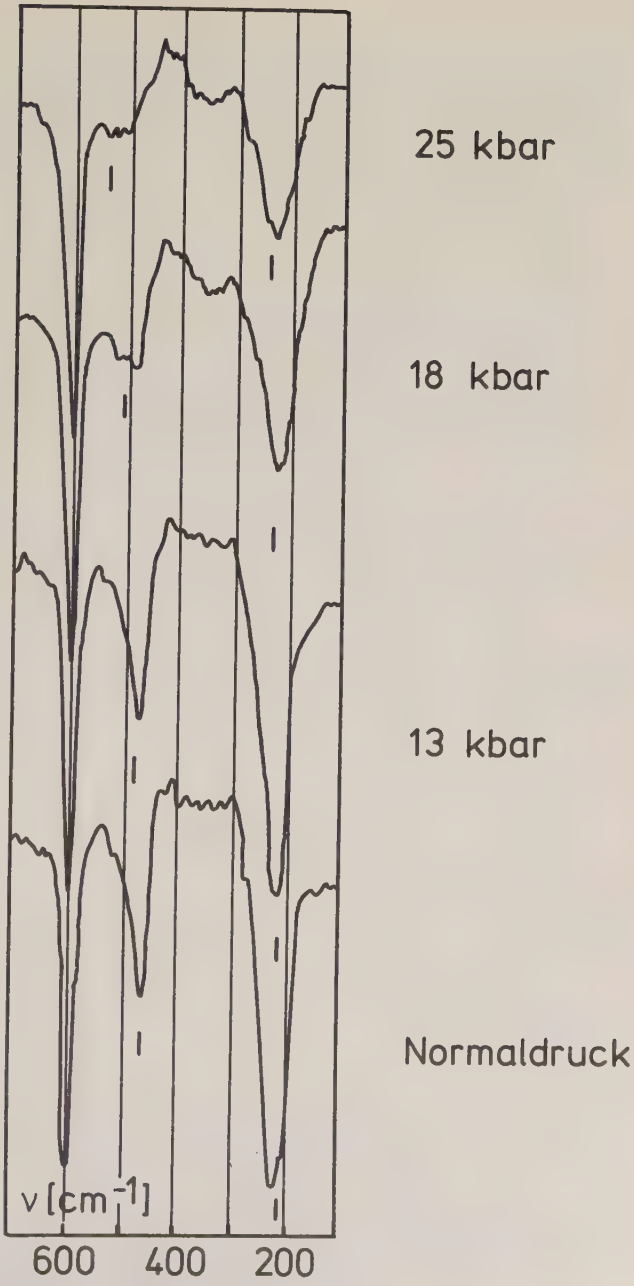


Abb. 5. 10 Hochdruck-IR-Spektren von $CsFe(CN)_3$

dung 5. 10 sind einige ausgewählte IR-Spektren einer Meßreihe gezeigt, der die mit steigendem Druck auftretenden Veränderungen zu entnehmen sind. Bemerkenswert ist die mit der Druckerhöhung von 0 auf 28.6 kbar verbundene starke kurzwellige Verschiebung der ν_{as}-Fe-N-Schwingung um 15 cm^{-1} (6.5 %) und der ν_{as}-Fe-CN-Schwingung um 78 cm^{-1} (17 %). Die Fe-C-Schwingung erweist sich damit als stärker druckempfindlich als die Fe-N-Schwingung. Relativ lagestabil ist dagegen die δ-Fe-CN-Schwingung, die bei Normaldruck bei 593 cm^{-1} und bei 28.6 kbar bei 600 cm^{-1} (1.2 %) gefunden wird. In Tabelle 5. 5 sind die experimentellen Ergebnisse der Hochdruck-IR-Messungen angegeben. Es wurden zwei verschiedene Experimente gemacht, um die Reproduzierbarkeit zu prüfen.

	p [kbar]	ν_{as}-Fe-N [cm^{-1}]	ν_{as}-Fe-CN [cm^{-1}]	δ-Fe-CN [cm^{-1}]	
EXPERIMENT A	4.4	216	462	-	Druck-steigerung
	10.0	218	472	-	
	16.2	220	478	-	
	28.6	243	540	600	
	25.0	230	520	598	Ent-lastung
	18.0	224	503	595	
	13.0	220	475	595	
	1 at	215	463	593	
EXPERIMENT B	13.2	220	478	-	Druck-steigerung
	28.5	243	540	600	
	44.0	250	555	610	
	1 at	215	463	590	Ent-lastung

Tabelle 5. 5 IR-spektroskopische Daten der Hochdruckexperimente an $CsFe(CN)_3$

Sowohl die den Fe-C- als auch den Fe-N-Schwingungen zugeordneten Banden werden mit steigendem Druck breiter und strukturierter. Die Bande der Fe-CN-Deformationsschwingung ändert

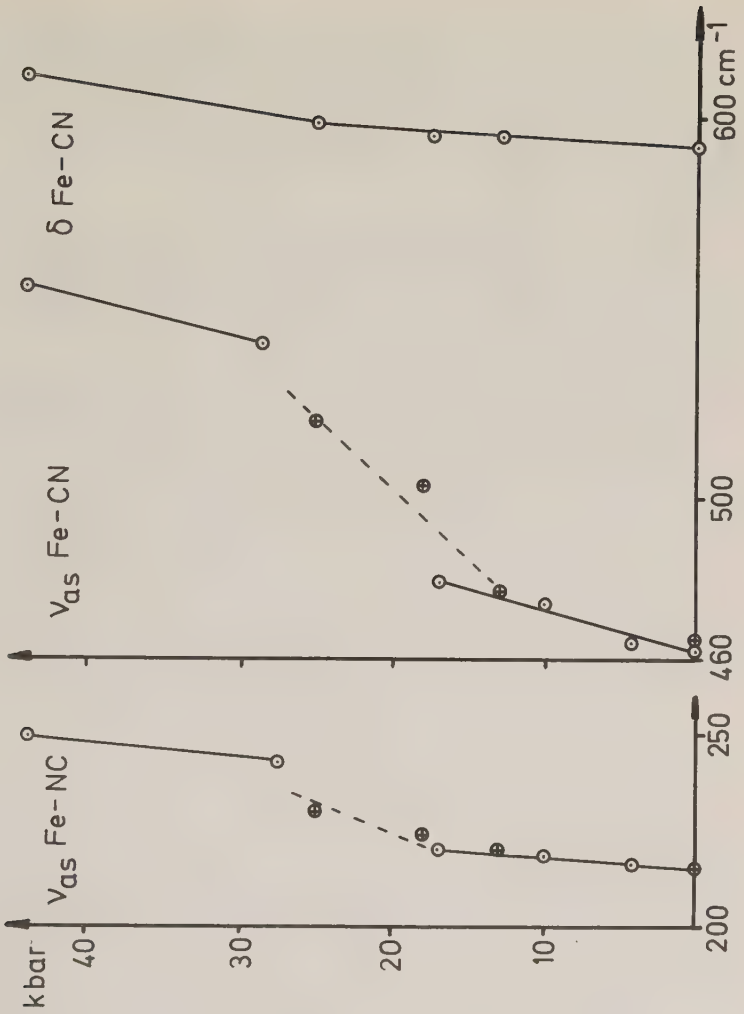


Abb. 5. 11 Druckabhängige Verschiebung der Bandenlagen der ν_{as}-Fe-CN - , ν_{as}-Fe-NC - und δ-Fe-CN - Schwingung bei der Verbindung $CsFe(CN)_3$. ⊙ Meßpunkte bei Drucksteigerung, ⊕ Meßpunkte bei Druckentlastung.

ihre Form dagegen kaum. Die Bande der Fe-N-Schwingung, die bei Normaldruck am intensivsten ist, nimmt mit steigendem Druck immer mehr an Intensität ab und wird mit steigendem Druck stärker als die beiden anderen Schwingungen in den Untergrund gedrückt.

Abbildung 5. 11 stellt die Veränderung der Bandenlage mit dem Druck grafisch dar. Der Vergleich der bei Drucksteigerung und bei Druckentlastung gefundenen Lagen läßt nur geringe Hystereseerscheinungen und damit eine weitgehende Reversibilität erkennen. Auffällig ist, daß sowohl bei der Fe-C- als auch bei der Fe-N-Schwingung im Anfangsbereich $p < 15$ kbar ähnlich wie im Endbereich $25 < p < 44$ kbar nur eine leichte, linear kurzwellige Verschiebung beobachtet wird. Im Bereich $15 < p < 25$ kbar findet dagegen eine relativ drastische Blauverschiebung statt. Leider standen für den Bereich über 20 kbar nur relativ wenig Meßpunkte zur Verfügung. Der Eigenschaftssprung der Fe-C- und Fe-N-Valenzschwingung wird bei der Fe-CN-Deformationsschwingung im Bereich $15 < p < 25$ kbar nicht beobachtet.

5. 2. 4 Diskussion der Meßergebnisse

Nach den Ergebnissen der Möβbauer-Experimente unterscheidet sich das Verhalten von $CsFe(CN)_3$ in den beiden Druckbereichen $p < 12$ kbar und $p > 12$ kbar . Im Niederdruckbereich bleibt das Verhältnis $A(Fe^{II}_{HS})/\Sigma A$ näherungsweise konstant und zeigt damit, daß unterhalb ca. 12 kbar kein Konfigurationswechsel stattfindet. Der beobachtete leichte Anstieg von $A(Fe^{II}_{HS})/\Sigma A$ mit steigendem Druck ist plausibel: in ihm drückt sich das unterschiedliche Verhalten der Debye-Waller-Faktoren für N- und C-koordiniertes, d.h. für high- und low-spin Fe(II) aus. Der Debye-Waller-Faktor steigt im allgemeinen mit zunehmender Anbindung der Fe-Atome an das Gitter. Da bei Druckerhöhung wahrscheinlich die Fe-N-Bindung leichter komprimiert werden kann, wird an der N-Seite des Cyanidliganden eine zunehmende Ankopplung der Fe-Atome die Folge sein.

Die Quadrupolaufspaltung ΔE^Q wird mit steigendem Druck für das Fe^{II}_{HS} größer, das Resonanzsignal nimmt einen deutlichen Dublettcharakter an. Dieses Ergebnis korreliert mit dem der Tieftemperaturmessung, wo bei abnehmender Temperatur ein in gleicher Richtung wirkender Effekt auftrat. Er wurde dort mit einer Stabilisierung des statischen Jahn-Teller-Effektes, der zu einer tetragonalen Deformation der FeN_6-Oktaeder führt, erklärt. Die Gleichartigkeit der Befunde zeigt, daß durch die Druckerhöhung ein ähnliches Ergebnis wie durch eine Temperatursenkung erreicht werden kann.

In der Reduzierung der Isomerieverschiebung, die bei dem C- und N-koordinierten low spin Eisen(II) mit steigendem Druck beobachtet wird, drückt sich eine Erhöhung der s-Elektronendicht am Kern aus. Sie ergibt sich als Folge zunehmender Ueberlappung von Ligandenorbitalen mit Eisen-s-Orbitalen. Dies führt zu einer Abstoßung der s-Elektronen des Fe(II) in Richtung auf den Kern.

Im Druckbereich $p < 12$ kbar nimmt $A(Fe^{II}_{HS})/\Sigma A$ mit steigendem Druck exponentiell ab. Anders ausgedrückt heißt das, die Wahrscheinlichkeit eines high → low spin Konfigurationswechsels in den FeN_6-Oktaedern nimmt hier mit steigendem Druck exponentiell zu. In gleichem Maße erhöht sich die Resonanzabsorption der low spin konfigurierten Fe^{II}_{LS}-Ionen in beiden Oktaedern. Oberhalb $p = 22$ kbar ist alles Fe_{HS} in Fe_{LS} umgewandelt. Die Ergebnisse zeigen, daß es sich dabei um einen statistischen Vorgang handelt und nicht um einen an einem Punkt stattfindenden vollständigen Konfigurationswechsel. Andere Autoren konnten an Systemen wie z.B. $[Fe(mephen)_3]J_2$ ebenfalls zeigen, daß eine Druckerhöhung eine Stabilisierung des $^1A_{1g}$-Zustandes zur Konsequenz hat (46,12).

Für den Mechanismus von $^5T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$-Uebergaengen lassen sich mehrere Möglichkeiten diskutieren (86). Im einfachsten Fall, der allerdings nur für die Gas- und flüssige Phase zutrifft, stellt man sich eine Boltzmann-Verteilung über die 15 Niveaus des $^5T_{2g}$-Terms und den einfachen Zustand

$^1A_{1g}$ vor. Die Reihenfolge der Energieniveaus steht für alle Molekeln des Gitters fest, das tiefste Niveau ist das des $^1A_{1g}$. Der Uebergang $^5T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$ findet mit abnehmender Temperatur bzw. steigendem Druck durch sukzessive Abnahme der thermischen Besetzung der $^5T_{2g}$ - Niveaus statt.

Für den Festkörper sehr viel wahrscheinlicher ist ein 'Umklapp'-Mechanismus. Man geht von der Annahme aus, daß bei jeder gegebenen Temperatur ein festes Verhältnis von Ionen in den Grundzuständen $^5T_{2g}$ und $^1A_{1g}$ vorliegt: $\alpha = n(^5T_2)/n(^1A_1)$. Dabei sind $^1A_1$-Ionen bei tiefen Temperaturen bzw. höheren Drucken bevorzugt. Bei einer Temperaturerniedrigung (Druckerhöhung) erfolgt daher im allgemeinen spontan der Uebergang einer Anzahl Ionen in Richtung $^5T_2 \rightarrow {}^1A_1$. Da der Uebergang in dem hier untersuchten Beispiel offenbar von einer Volumenverkleinerung begleitet ist, ist die Annahme eines kleinsten möglichen Wertes α_{min} bei tiefen Temperaturen oder hohen Drukken aus Gründen der Gitterstabilität verständlich. Damit bestimmt α_{min} den Bruchteil von $^5T_2$ Ionen.

Für diesen Mechanismus spricht der Verlauf der $A(^5T_2)/\Sigma A$ - Kurve, die sich ab ca. 12 kbar exponentiell abfallend asymptotisch einem Grenzwert nähert.

Die IR-Spektren lassen sich im Einklang mit den Befunden der Möβbauer-Untersuchungen interpretieren. Allen beobachteten Banden gemeinsam ist eine kurzwellige, nach Druckentlastung reversible und reproduzierbare Verschiebung der Bandenlage. Auffällig ist dabei die Größe dieser Verschiebung. Beim $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ liegt sie für die Fe-C-Valenzschwingung ebenso wie für die Fe-CN-Deformationsschwingung zwischen 3 und 5 cm^{-1} (0.8 - 1.3%), wenn man den Druck von 0 auf 31 kbar erhöht (66). Im $CsFe(CN)_3$ gilt diese Größenordnung der Verschiebung nur für die Deformationsschwingung, während sie für die Valenzschwingungen um mehr als den Faktor 10 größer gefunden wird. Die starke Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen ist dabei im wesentlichen auf den 'Sprung' im mittleren Druckbereich $15 < p < 25$ kbar beschränkt.

Wie im Hochdruck-Mößbauer-Experiment gezeigt wurde, findet ab etwa 12 kbar die Umwandlung $^5T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$ statt, die nach den Befunden von König (86) mit einer Verkürzung des Fe-N-Abstandes verbunden ist. Dies erklärt die starke Zunahme der Bandenverschiebung, denn durch die Abstandsverkürzung Fe-N, die zu einer Volumenkontraktion des Gesamtgitters führt, kommt es zu stärkeren Orbitalüberlappungen und damit auch zu einer Verstärkung der beteiligten Bindungen, insbesondere für Fe-N und Fe-C. Die C-N-Bindung ist aufgrund ihres Dreifachbindungscharakters wesentlich geringer druckanfällig, ein Befund, der durch IR-spektroskopische Druckuntersuchungen an Cyanokomplexen bestätigt wird (66) . Da die Ankopplung des Eisens an das C-Ende nach den Mößbauerergebnissen stärker ist, als die an das N-Ende des Cyanidliganden, macht sich die Volumenkontraktion des Gitters auch stärker in der Verschiebung der Fe-C-Valenzschwingung bemerkbar.

Der high → low spin Uebergangsbereich wird IR-spektroskopisch bei 15 - 25 kbar und damit bei etwa 3 kbar höheren Drucken beobachtet, als in den Mößbaueruntersuchungen (12 - 22 kbar). Die Diskrepanz ist wahrscheinlich meßtechnisch durch die geringe Intensität der Fe^{II}_{LS}-N-Valenzschwingungsbande im Vergleich zur entsprechenden Bande der high-spin-Form bedingt (vgl. Abb. 5. 10). Diese stärkere Bande, die bei 13 kbar ihren Schwerpunkt bei 220 cm^{-1} hat, verdeckt daher die zu Beginn der Umwandlung ohnehin erst ganz schwache Fe^{II}_{LS}-N-Valenzschwingungsbande. Deren Lage bei 13 kbar läßt sich extrapolatorisch zu 237 cm^{-1} abschätzen. Bei einer Halbwertsbreite von etwa 60 cm^{-1} reicht das unter den angegebenen Intensitätsbedingungen zur Auflösung nicht aus. Erst wenn die low-spin-Form mengenmäßig dominiert, wird daher die stärkere Verschiebung dieser Bande auch beobachtbar.

Nach den IR-Ergebnissen ist die Ankopplung des Fe^{II}_{LS} an den Stickstoff stärker als die des Fe^{II}_{HS}, jedoch schwächer als die des Fe^{II}_{LS} an den Kohlenstoff. Die IR-Befunde bestätigen die vollständige Reversibilität des druckinduzierten $^5T_2 \rightarrow {}^1A_1$ - Uebergangs. Die druckabhängige Verbreiterung der Fe-C- und

Fe-N-Valenzschwingungsbanden ist grundsätzlich zunächst dadurch bedingt, daß in der benutzten Druckzelle die Probe im Strahlenquerschnitt nicht unter gleichmäßig hohem Druck steht, sondern ein Druckgefälle zur Peripherie hin auftritt. Andererseits scheinen sich in der Verbreiterung auch Symmetriestörungen des Gitters anzudeuten, die durch Aufhebung von Schwingungsentartungen zu weiteren IR-aktiven Banden Veranlassung geben, jedoch in den meisten Fällen nicht aufgelöst sind.

Abschließend soll noch kurz die im 37 kbar - Mößbauerspektrum zusätzlich auftretende Linie angesprochen werden. Für einen Fe(II) low spin → Fe(II) high spin Uebergang, wie er von Fung und Drickamer (52) an Ferrocyaniden bei hohen Drucken ($p > 50$ kbar) und Temperaturen $T > 100^{\circ}C$ gefunden wurde liegt die Isomerieverschiebung zu niedrig. Nimmt man an, daß es sich nicht um eine Einzellinie, sondern um ein Dublett handelt, von dem eine Linie unter dem Fe^{II}_{LS}-C_6-Signal liegt, dann ließe sich an eine kristallografische Symmetrieerniedrigung denken. Diese könnte etwa im Sinne eines Abknickens der CN^- - Gruppe von den Kanten der Elementarzelle zu einer wesentlichen Störung der Symmetrie am Fe(II) führen. Da nach Druckentlastung von 40 kbar/350°C wieder die ursprüngliche Phase auftrat, handelt es sich jedenfalls auch hier um einen reversiblen Vorgang.

6. Spektroskopische und thermische Untersuchungen an $[(CH_3)_4N]_2BM^{III}(CN)_6$ mit B = Cs, Rb und M^{III} = Cr, Fe, Co

6. 1 Problemstellung

Zur Darstellung von Fluorelpasolithen $A_2BM^{III}F_6$ (A, B = Alkaliion, $r_A > r_B$, M = Uebergangsmetallion), die auf der Position A sehr große Kationen wie $[(CH_3)_4N]^+$ enthalten, sollte geprüft werden, ob die Präparation über die entsprechenden Hexacyanokomplexe durch Behandlung im Fluorstrom möglich ist (62, 63). Um die thermische Belastbarkeit der Tetramethyammonium-Verbindungen zu prüfen, erschien es sinnvoll, an den

Präparaten auch Differentialthermoanalysen (DTA) durchzuführen.

Kristallstrukturuntersuchungen an $Cs_2KFe(CN)_6$ hatten eine monoklin verzerrte Elpasolithstruktur ergeben, die völlig analog zur Kryolithstruktur der Fluoride $Na_3M^{III}F_6$ zu sehen ist. Wie in Abschnitt 5. bereits ausgeführt wurde, war daher auch die Frage von Interesse, ob bei den Cyaniden durch eine Vergrößerung der Kationen A unter Beibehaltung großer Alkaliionen B kubische Verbindungen vom Elpasolithtyp erhalten werden können.

6. 2 Darstellung und Analysen

Feingepulvertes $B_3M^{III}(CN)_6$ (B = Cs, Rb, M^{III} = Cr, Fe, Co) wird in einer 10 %igen wässrigen Lösung von $[(CH_3)_4N]OH$ 1 h gerührt. Dabei bilden sich die Niederschläge von $[(CH_3)_4N]_2BM^{III}(CN)_6$, die abgesaugt, mit H_2O und Aceton gewaschen und bei 105°C im Trockenschrank getrocknet werden. Eine Umkristallisation kann aus wässriger Lösung erfolgen. Die Präparate sind nach Auskunft der IR-Spektren weitgehend wasserfrei. Durch eine anschließende Hochvakuumbehandlung (12 h/120°) wurden auch die restlichen H_2O-Spuren entfernt. In Tabelle 6. 1 werden die Analysenergebnisse angegeben. Für $[(CH_3)_4N]^+$ wird dort und im folgenden Text die Abkürzung TMA verwendet.

Verbindung	%C		%H		%N		$\%M^{III}$	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
$TMA_2CsCr(CN)_6$	34.36	33.9	4.90	4.8	22.90	22.7	10.63	10.6
$TMA_2RbCr(CN)_6$	38.05	37.8	5.43	5.5	25.35	25.1	11.77	11.5
$TMA_2CsFe(CN)_6$	34.09	34.1	4.87	4.7	22.73	22.4	11.32	11.2
$TMA_2RbFe(CN)_6$	37.72	37.4	5.38	5.5	25.15	24.8	12.53	12.5
$TMA_2CsCo(CN)_6$	33.88	33.7	4.84	4.6	22.58	22.5	11.87	11.6
$TMA_2RbCo(CN)_6$	37.47	37.1	5.35	5.4	24.98	24.7	13.13	13.0

Tab. 6. 1 Analysenergebnisse der $TMA_2BM^{III}(CN)_6$-Verbindungen

6. 3 Röntgenografische Untersuchungen

Versuche aus wässriger Lösung Einkristalle der Verbindungen $TMA_2BM^{III}(CN)_6$ zu erhalten, miβlangen bisher. Es konnten immer nur mehrfach verzwillingte Individuen isoliert werden. Die Pulverdiffraktogramme der Substanzen zeigen, daβ eine kubische Indizierung nicht möglich ist. Nach den Röntgenaufnahmen zu urteilen, liegt aber bei allen sechs Verbindungen eine relativ enge strukturelle Verwandtschaft vor. Die Verbindungen $TMA_2CsM^{III}(CN)_6$ lassen sich alle hexagonal indizieren. Die hkl-Tripel erfüllen zusätzlich die Rhomboederbedingung, so daβ auch eine rhomboedrische, also vom kubischen leicht ableitbare Indizierung möglich ist. Während bei den Verbindungen mit M^{III} = Fe, Cr die Reflexe relativ scharf sind, werden sie bei der Co-Verbindung verbreitert gefunden. In Tabelle 6. 2 ist am Beispiel der Eisenverbindung $TMA_2CsFe(CN)_6$ die Lage, Indizierung und Intensität der Reflexe angegeben. In Tabelle 6. 3 sind die Gitterkonstanten und Dichten der Cäsiumverbindungen angegeben. Die Rubidium-Verbindungen sind nach den Röntgendiagrammen eng mit den Cs-Verbindungen verwandt. Allerdings spalten einige Reflexe auf, wobei die Größe der Aufspaltung in der Reihenfolge Cr → Fe → Co zunimmt. Eine eindeutige Indizierung konnte für die Rb-Verbindungen bislang nicht gefunden werden. Mit einer weiteren Verkleinerung der Alkalionen (K, Na) ist nach den Pulverdaten eine drastische Symmetrieerniedrigung der Verbindungen verbunden.

Verbindung	Farbe	Gitterkonstante [Å]	V/EZ [Å^3]	z	V/z [Å^3]	d_{pyk}	$d_{rö}$ [gcm^{-3}]
$TMA_2CsCr(CN)_6$	weiβ	a=9.043(1) c=22.147(5)	1567.4	3	522.4	1.52	1.55
$TMA_2CsFe(CN)_6$	gelb	a=8.937(1) c=21.88(1)	1513.4	3	504.4	1.62	1.62
$TMA_2CsCo(CN)_6$	weiβ	a=8.916(1) c=21.81(1)	1501.5	3	500.5	1.61	1.64

Tab. 6. 3 Röntgendaten und Dichten der Verbindungen $TMA_2CsM(CN)_6$

Tabelle 6. 2 Röntgeninterferenzen der Verbindung $TMA_2CsFe(CN)_6$, CuK_α-Strahlung
$a = 8.937(1)$ Å, $c = 21.88(1)$ Å
$c/a = 2.450$
$a_{rhomboed.} = 8.93$ Å, $\alpha = 60.02°$

h	k	l	$2\theta_{obs}$	$2\theta_{calc}$	Int(rel)	d_{obs}
1	0	4	19.84	19.87	100	4.474
1	0	5	23.31	23.34	8	3.815
2	0	4	28.22	28.24	37	3.162
0	2	5	30.79	30.84	14	2.903
$\bar{1}$	2	2	31.62	31.66	37	2.829
$\bar{2}$	2	6	33.84	33.76	1	2.648
0	3	0	34.76	34.77	12	2.580
$\bar{3}$	0	3	36.97	36.97	3	2.431
$\bar{2}$	0	8	40.36	40.37	12	2.234
3	1	1	42.32	42.30	1	2.135
1	3	2	42.92	42.93	14	2.107
3	1	4	45.34	45.38	9	2.000
1	3	5	47.16	47.15	3	1.927
0	4	2	47.74	47.73	3	1.905
0	0	12	49.99	49.99	2	1.824
3	2	2	52.16	52.19	4	1.753
3	2	4	54.34	54.32	6	1.688
3	2	5	55.84	55.88	1	1.646
0	4	8	58.44	58.42	1	1.579
1	0	14	60.39	60.40	4	1.532
3	3	0	62.44	62.34	4	1.487
4	2	4	66.14	66.13	3	1.412
3	2	10	67.95	67.98	3	1.379

Da die hexagonale Indizierung der Cäsium-Verbindungen die Rhomboederbedingung (h-k+l = 3n; h+k+l = 3n) erfüllt, wurden die hexagonalen Gitterkonstanten nach

$$a_r = a_h \cdot \sqrt{1/3 + 1/9(c/a)^2} \qquad \sin\frac{\alpha}{2} = \frac{1}{2\sqrt{1/3 + 1/9(c/a)^2}}$$

in die rhomboedrischen umgerechnet. Sie werden in Tabelle 6.4 angegeben.

Verbindung	Gitterkonstanten [Å]	
$TMA_2CsCr(CN)_6$	9.04	$\alpha = 60.00^\circ$
$TMA_2CsFe(CN)_6$	8.93	$\alpha = 60.02^\circ$
$TMA_2CsCo(CN)_6$	8.90	$\alpha = 60.05^\circ$

Tab. 6. 4 Rhomboedrische Gitterkonstanten der Verbindungen $TMA_2CsM^{III}(CN)_6$

6. 4 IR-spektroskopische Untersuchungen

Die als Nujol-Verreibung aufgenommenen IR-Spektren zeigen die Banden, die für die $[(CH_3)_4N]^+$-Gruppe und für die Hexacyanokomplexe in hoher Symmetrie erwartet werden. In Tabelle 6. 5 sind die IR-spektroskopischen Befunde an den Verbindungen $TMA_2BM^{III}(CN)_6$ zusammengefaßt. Die Lagen der $[(CH_3)_4N]$-Schwingungen bleiben unabhängig von den Ionen B und M^{III} relativ stabil. Auffällig ist aber, daß bei gleichem M^{III}-Ion die ν_{as}-CH_3-Bande der Rb-Verbindungen um ca. 5 bis 10 cm^{-1} kurzwelliger als bei den entsprechenden Cs-Verbindungen liegt. Dieser Befund weist auf ein plausiblerweise verkleinertes Zellvolumen der Rb-Verbindungen hin, das entsprechend einer dichteren Packung der Atome eine höhere Schwingungsfrequenz bedingt.

Aus dem Auftreten nur einer nicht aufgespaltenen ν_{as}-C-N-Schwingungsbande kann auf einen weitgehenden Erhalt der O_h -

Verbindung	ν_{as}-CH_3	ν_{as}-C-N	δ_{as}-CH_3	δ_{as}-CH_3	δ_{as}-CH_3	$\nu_{as}NC_4$	δ-NC_4	δ-M-CN	ν_{as}-M-CN
				[cm^{-1}]					
$TMA_2CsCr(CN)_6$	3045 m	2130sst	1485st	1423 m	1295 m	960sst	-	460sst	347sst
$TMA_2RbCr(CN)_6$	3050 m	2125sst	1485st	1423 m	1297 m	963sst	-	458sst	345sst
$TMA_2CsFe(CN)_6$	3050 m	2115sst	1485st	1425 m	1298 m	963sst	468sch	512sch	395sst
$TMA_2RbFe(CN)_6$	3055 m	2115sst	1485st	1423 m	1298 m	963sst	465sch	510sch	393sst
$TMA_2CsCo(CN)_6$	3045 m	2125sst	1485st	1423 m	1298 m	962sst	465sch	567 m	415sst
$TMA_2RbCo(CN)_6$	3055 m	2125sst	1485st	1425 m	1298 m	965sst	468sch	565 m	412sst

sst: sehr stark, st: stark, m: mittel, sch: schwach

Tab. 6. 5 Bandenlagen und Zuordnungen der IR-Schwingungen der Verbindungen $TMA_2BM^{III}(CN)_6$

Symmetrie am $M^{III}C_6$-Oktaeder geschlossen werden. Der Einbau unterschiedlicher Gegenionen B (Cs, Rb) ändert bei gleichem M^{III}-Ion praktisch nichts an der Lage dieser Banden. Die gleichen Beobachtungen gelten auch für die den δ - M^{III}-CN- und ν_{as}-M^{III}-CN-Schwingungen zugeordneten Banden. Interessant ist dabei, daß in allen drei Fällen (M^{III} = Cr, Fe, Co) die energieärmste Bande, die der ν_{as}-M^{III}-CN-Schwingung zugeordnet wird, sehr intensitätsstark ist, während die Deformationsschwingungsbande δ-M^{III}-CN der Fe^{III}-Verbindung sehr schwach, der Co^{III}-Verbindung mittelstark und der Cr^{III}-Verbindung sehr stark ist. Die Lage der Valenzschwingungsbanden ν_{as}-M-CN erfährt vom Cr (345 cm^{-1}) über Fe (395 cm^{-1}) zum Co (415 cm^{-1}) eine relativ starke Blauverschiebung, die ihre Entsprechung bei den Deformationsschwingungen findet (460/510/565 cm^{-1}). Aus der Lage der ν_{as}-C-N-Schwingungsbanden ergibt sich durch Vergleich mit den entsprechenden Banden der Verbindungen $Cs_2LiM^{III}(CN)_6$ ein verbrückender Charakter der CN-Gruppe, so daß von einer elpasolith-typischen Sequenz B-N-C-M^{III}-C-N-B in den Verbindungen $TMA_2BM^{III}(CN)_6$ ausgegangen werden kann. Tabelle 6. 6 bringt eine Gegenüberstellung der ν_{as}-C-N-Banden der angesprochenen Verbindungen.

Verbindung	M^{III}: Cr	Fe	Co
$Cs_2LiM^{III}(CN)_6$	2138	2127	2140
$TMA_2CsM^{III}(CN)_6$	2130	2115	2125

Tab. 6. 6 Vergleich der Lage der ν_{as}-C-N-Schwingung in den Verbindungen $Cs_2LiM^{III}(CN)_6$ und $TMA_2CsM^{III}(CN)_6$

6. 5 DTA - Untersuchungen

Die Differentialthermoanalysen zeigen bei allen untersuchten Verbindungen im Bereich von 20 - 400°C einen starken endothermen Peak. Bei den in Tabelle 6.7 angegebenen Temperaturen beginnt der thermische Abbau der Verbindungen, der bei ähnlichen Systemen über mehrere Stufen verläuft (102, 103, 144),

hier aber nicht näher untersucht wurde. Lediglich am Beispiel der Verbindung $TMA_2CsFe(CN)_6$ wurde durch Analyse der Reaktionsprodukte (vgl. Tabelle 6.8) und die Kontrolle der Gewichtsveränderungen für diesen Abbauschritt die Reaktion

$$TMA_2CsFe(CN)_6 \rightarrow CsFe(CN)_3 + 2\ TMACN + 1/2\ (CN)_2$$

sichergestellt.

Element	% ber	% gef
Fe	20.93	21.1
C	13.51	13.4
N	15.75	15.2

Tab. 6. 8 Analysenergebnisse der Verbindung $CsFe(CN)_3$

Verbindung	Thermischer Abbau Beginn[°C]	Maximum[°C]
$TMA_2CsFe(CN)_6$	280	310
$TMA_2RbFe(CN)_6$	270	300
$TMA_2K\ Fe(CN)_6$	280	310
$TMA_2NaFe(CN)_6$	275	310
$TMA_2CsCr(CN)_6$	320	350
$TMA_2RbCr(CN)_6$	320	350
$TMA_2CsCo(CN)_6$	345	380
$TMA_2RbCo(CN)_6$	340	380

Tab. 6. 7 DTA-Ergebnisse der Verbindungen $TMA_2BM^{III}(CN)_6$ im Temperaturbereich 20 - 400°C (Aufheizgeschwindigkeit 10°/Min, Ar-Atmosphäre)

Wie das Beispiel der Eisenverbindungen verdeutlicht, wird offensichtlich durch die Variation der Alkaliionen B = Cs, Rb, K, Na in diesen Verbindungen keine Veränderungen der Reaktionstemperatur für den ersten Reaktionsschritt erreicht wird.

Bei allen vier untersuchten Verbindungen beginnt die Abbaureaktion zwischen 270 und 280°C. Nach den in Tabelle 6. 7 angegebenen Daten hängt die Reaktionstemperatur für den ersten Abbauschritt, der mit dem Entweichen der TMA-Gruppe verbunden ist, jedoch deutlich vom Uebergangsmetallion M^{III} ab: Sie ist am niedrigsten bei den Fe(III)-Verbindungen mit T = 270 - 280°C und steigt über die Cr(III)-Verbindungen mit 320°C bis auf 340 - 350°C bei den Co(III)-Verbindungen an.

6. 6 Fluorierungsversuche

An der Verbindung $TMA_2CsFe(CN)_6$ wurden eine Reihe von Fluorierungsversuchen vorgenommen. Ziel dieser Versuche war der Austausch der CN^--Gruppe gegen F^- unter Erhalt des $[(CH_3)_4N]^+$-Kations im Gitter. Das Probengut wurde in einem Korundschiffchen in ein beheizbares Monel-Rohr eingebracht und bei verschiedenen Temperaturen im mehr oder weniger verdünnten Fluorstrom fluoriert. Apparative Mängel der zur Verfügung stehenden Anlage erlaubten jedoch keine exakt reproduzierbare Einstellung des F_2/N_2-Verhältnisses bei der Fluorierung. Unter den folgenden Bedingungen, die das Ergebnis einer größeren Zahl von Versuchen sind, in denen Reaktionsdauer, Temperatur und Fluorkonzentration variiert wurden, war das beste Resultat zu erzielen.

Die Probe wurde nach einer gründlichen N_2-Spülung der Anlage auf 80°C erwärmt und dann 1 h im F_2/N_2-Strom behandelt. Das F_2 : N_2 - Verhältnis betrug dabei etwa 1 : 5. Anschließend wurde unter N_2-Spülung auf Raumtemperatur abgekühlt und die Probe unter N_2-Schutzgas der Apparatur entnommen. Bei der Fluorierung kam es empfindlich darauf an, die angeführten Bedingungen einzuhalten. Nur dann wurde ein homogenes, weißgelbes Produkt erhalten, das extrem hygroskopisch ist. In Tabelle 6. 9 sind die Analysendaten angegeben:

Verbindung	%Fe		%F	
	ber.	gef.	ber.	gef.
TMA_2CsFeF_6	12.38	12.5	25.29	25.2

Nach diesen Werten handelt es sich bei dem Fluorierungsprodukt um TMA_2CsFeF_6.

Abbildung 6. 1 zeigt die IR-Spektren der Ausgangsverbindung $TMA_2CsFe(CN)_6$ und ihres Fluorierungproduktes. Aus dem Verschwinden der ν_{as}-C-N-Schwingungsbande kann auf die vollständige Umsetzung geschlossen werden.

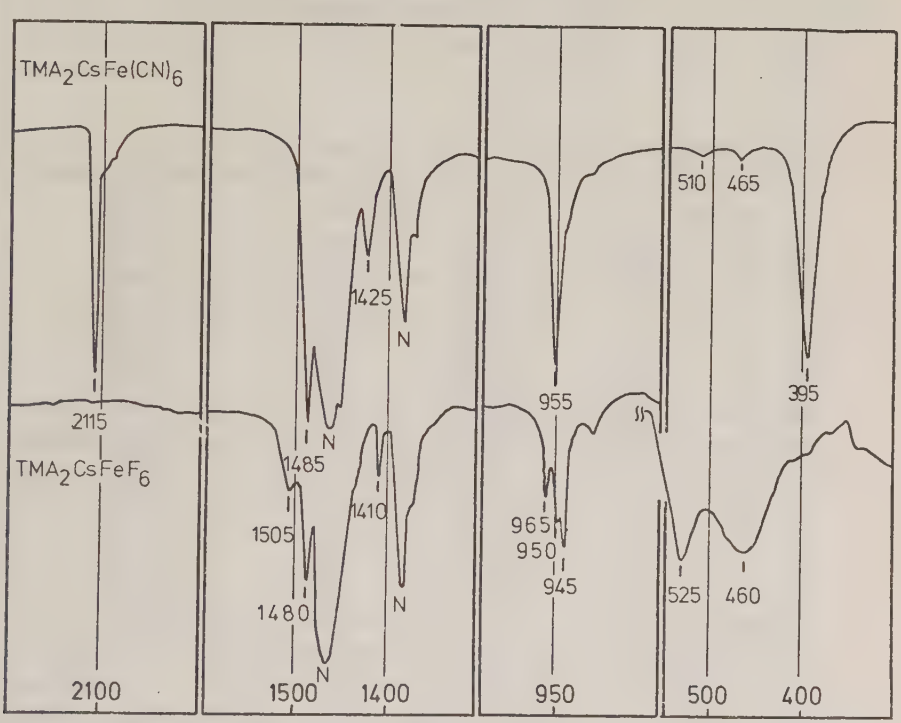


Abb. 6. 1 IR-Spektrum der Verbindung $TMA_2CsFe(CN)_6$ und ihres Fluorierungsproduktes TMA_2CsFeF_6

Zugleich treten im Bereich in dem die Fe-F-Valenzschwingungen zu erwarten sind, zwei neue Banden bei 520 cm^{-1} und 450 cm^{-1} auf. Die Aufspaltung ist ein Hinweis auf eine Deformation der FeF_6-Oktaeder, möglicherweise im Sinne $O_h \rightarrow D_{4h}$, was zu einer

Tabelle 6. 10 Röntgeninterferenzen der Verbindung TMA_2CsFeF_6, CuK_α-Strahlung, Debye-Scherrer-Aufnahme
a = 13.994(6) Å, c = 9.778(4) Å
c/a = 0.698

h	k	l	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int(rel)	d_{obs}
2	0	0	12.6	12.65	5	7.025
2	1	0	14.0	14.15	20	6.326
3	0	0	19.0	19.02	10	4.671
3	1	1	22.0	22.04	20	4.040
3	2	1	24.7	24.68	5	3.604
3	3	0	27.0	27.03	100	3.302
1	1	3	28.9	28.84	5	3.089
3	4	0	32.0	31.98	<5	2.797
3	4	1	33.3	33.29	10	2.691
2	5	0	34.6	34.51	≤5	2.592
3	4	2	37.0	37.00	5	2.430
3	5	1	38.7	38.63	20	2.327
4	6	1	47.8	47.78	20	1.903
4	6	2	50.6	50.60	5	1.804
4	1	5	54.1	54.12	<5	1.695
6	6	0	55.7	55.73	10	1.650
4	0	6	62.9	62.91	≤5	1.478
3	5	6	69.7	69.74	<5	1.349
5	0	7	76.2	76.16	<5	1.249

Aufspaltung der F_{1u}-Schwingung in A_{2u} und E_u führt.

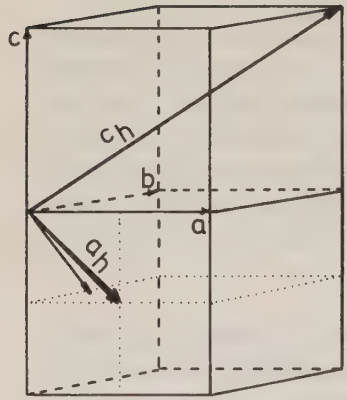
Die dem Tetramethylammonium-Ion zuzuordnenden Banden werden auch im Fluorierungsprodukt beobachtet, was die Erhaltung dieser Gruppe beweist. Allerdings spalten einige Banden auf, und geben damit ebenfalls einen Hinweis auf eine Symmetrieerniedrigung. Besonders auffällig ist dies bei der ν_{as}-NC_4-Schwingung, die im $TMA_2CsFe(CN)_6$ bei 960 cm^{-1} nur eine scharfe Bande zeigt, im Fluorierungsprodukt jedoch 3-fach aufspaltet.

Aus Debye-Scherrer-Aufnahmen werden die in Tabelle 6. 10 angegebenen Röntgendaten erhalten. Sie erlauben eine tetragonale Indizierung für das TMA_2CsFeF_6 mit a = 13.994 Å und c = 9.778 Å , $c/a = 0.699 \approx 1/\sqrt{2}$. Die Größe der c-Gitterkonstante liegt im Bereich der für einen kubischen Elpasolith zu erwartenden Zellachse.

Diese Ergebnisse zeigen, daß bei Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen die direkte Fluorierung der TMA-Cyano-Verbindungen unter Erhalt des TMA-Kations zu den entsprechenden - wenn auch deformierten - Fluorelpasolithen möglich ist.

6. 7 Diskussion

Durch das Einführen des TMA-Kations in die Verbindungen $A_2BM^{III}(CN)_6$ konnten keine kubischen Elpasolithe erhalten werden. Die Gitterkonstanten der dargestellten Verbindungen lassen in ihrer Metrik jedoch eine relativ enge Verwandtschaft mit dem kubischen Elpasolith-Typ erkennen. Die hexagonalen Zellachsen der Verbindungen $TMA_2CsM^{III}(CN)_6$ lassen sich nach $a_h = a/2\cdot\sqrt{2}$ und $c_h = a\sqrt{3}$ aus einer angenommen kubischen Zelle mit ca. 12.5 Å Kantenlänge herleiten. Dieser Wert ergibt sich unter Annahme einer linearen Anordnung Cs-N-C-M^{III}-C-N-Cs auf einer Kante der Elementarzelle, wozu auch die Lage der ν_{as}-C-N-Schwingungen in den IR-Spektren berechtigt. Abbildung 6. 2 zeigt den danach bestehenden Zusammenhang zwischen der kubischen und der hexagonalen Elementarzelle.



$$T = \begin{vmatrix} 1/2 & 0 & \overline{1/2} \\ 0 & 1/2 & \overline{1/2} \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

Abb. 6. 2 Zusammenhang zwischen kubischer (a, b, c) und hexagonaler Elementarzelle (a_h, c_h)

Die kubischen hkl-Tripel für ein flächenzentriertes Gitter und ihre Permutationen lassen sich mit der Matrix T in die hexagonalen Indizes der angegebenen Indizierung transformieren. Die Verwandtschaft zur kubischen Zelle zeigt sich auch darin, daß die hexagonalen Reflexe die Rhomboederbedingung erüllen und die rhomboedrische Zelle mit ihrem Winkel α praktisch bei 60° liegt. Simon-Guinier-Aufnahmen im Temperaturbereich 4.5 - 600 K zeigen, daß trotz dieser engen Verwandtschaft kein temperaturabhängiger Phasenübergang in eine kubische Phase bei den hier untersuchten Verbindungen auftritt.

Nach den DTA-Untersuchungen sind die Verbindungen nur begrenzt thermisch belastbar. Die Reaktionstemperatur für den ersten Abbauschritt, der mit dem Verlust der TMA-Gruppe verbunden ist, kann als Maß für die Stabilität des Gitters angesehen werden. Die Zersetzungstemperatur hängt nur vom Uebergangsmetallion M^{III} ab, nicht jedoch vom Alkaliion B. Ueberraschend ist dabei die im Vergleich mit der Cr-Verbindung niedrige Lage der Reaktionstemperatur der Fe-Verbindungen, die bereits bei 280°C liegt. Nach der Lage der ν_{as}-M^{III}-CN-Schwingungen im IR-Spek-

trum sollte die Bindung Fe-CN stärker sein, als die Cr-CN-Bindung, was aufgrund der größeren d-Elektronenzahl des Fe^{III} plausibel ist, da die d_π - π -Rückbindung mit der Zahl der zur Verfügung stehenden d-Elektronen zunimmt. Die Untersuchungen am $CsZnFe(CN)_6$ haben gezeigt, daß der Reduktionsschritt Fe(III) → Fe(II) bei 280°C stark exotherm ist. Die bei dieser Reaktion freiwerdende Energie scheint auszureichen, um die endotherme Reaktion des TMA-Abbaus einzuleiten. Demnach wäre das DTA-Signal bei $TMA_2BFe(CN)_6$ als Resultante von zwei Prozessen entgegengesetzter Wärmetönung anzusehen. Diese Interpretation erklärt die vergleichsweise niedrige Lage des DTA-Signals für den ersten Abbauschritt in den Fe(III)-Verbindungen.

Experimenteller Teil

I. Darstellung und Analysen der Ausgangsverbindungen

Im Allgemeinen Teil wurden bereits Angaben zur Präparation und zu den Analysen der dargestellten Substanzen gemacht. Im folgenden werden die Darstellungsweisen der Ausgangsverbindungen und deren analytiche Befunde angegeben. Soweit notwendig, werden darüberhinaus die Angaben des Allgemeinen Teils um Details ergänzt.

I. 1 Binäre und ternäre Fluoride

$CsBF_4$ — Das Karbonat Cs_2CO_3 (Merck, reinst) wurde in 40%ige Fluoroborsäure gegeben, der feinkristalline Niederschlag wurde gewaschen und bei 110° C im Trockenschrank getrocknet (36). Die Darstellung von $RbHF_2$ erfolgte analog durch Umsetzen des Rubidiumcarbonarts mit 40%iger Flußsäure.

FeF_2, CoF_2, MnF_2, NiF_2 — Die entsprechenden wasserfreien Chloride wurden bei 600 °C im HF-Strom zum Fluorid umgesetzt.

ScF_3 — Das wasserhaltige Fluorid wurde bei 500°C im HF-Strom umgesetzt.

TiF_3 — Eine Lösung von NH_4F (Merck, p.a.) wurde mit 15 %iger $TiCl_3$-Lösung unter N_2-Spülung versetzt. Das entstandene $(NH_4)_3TiF_6$ wurde anschließend im Pt-Schiffchen unter O_2-freiem N_2 zwei Stunden auf 500°C erhitzt. Dabei entsteht TiF_3 und flüchtiges NH_4F (24). Dieses TiF_3 wurde anschließend in einem Pt-Fingertiegel 3 h im H_2/N_2-Strom auf 700°C erhitzt. Das entstandene TiF_3 ist Ti(IV)-frei.

$CsTiF_4$ — Stöchiometrische Mengen von TiF_3 und $CsBF_4$ wurden im Pt-Fingertiegel im N_2/H_2-Strom 6 h auf 700°C erhitzt.

$CsScF_4$ Stöchiometrische Mengen von ScF_3 und $CsBF_4$ wurden unter Hochvakuum im Pt-Fingertiegel 4 h bei 450°C gesintert.

I. 2 Hexacyanoverbindungen

$Cs_3Fe(CN)_6$
$Rb_3Fe(CN)_6$ Durch Umsetzen von $AgNO_3$ mit $K_3Fe(CN)_6$-Lösung, der einige Tropfen Br_2-Wasser zur Oxydation von Fe(II) zugefügt wurden, läßt sich $Ag_3Fe(CN)_6$ erhalten. Das gründlich gereinigte Silbersalz wird dann in einer CsCl bzw. RbCl-Lösung suspendiert und längere Zeit kräftig geschüttelt. Der entstehende AgCl-Niederschlag wird abgesaugt, die $Cs_3Fe(CN)_6$ bzw. $Rb_3Fe(CN)_6$ wird bis zur Kristallisation eingeengt (*96*).

$Cs_3Co(CN)_6$
$Rb_3Co(CN)_6$ Die Präparation erfolgt nach vorstehender Vorschrift. Als Ausgangskomponente wird $K_3Co(CN)_6$ eingesetzt.(*18*)

$Cs_3Cr(CN)_6$
$Rb_3Cr(CN)_6$ $K_3Cr(CN)_6$ wurde aus Chromacetat und KCN erhalten (*19,117*). Zur Darstellung der Cs- und Rb-Salze wurde auf den Ionenaustausch zurückgegriffen. Zunächst wurde durch Umsetzen von $K_3Cr(CN)_6$ mit $Ba[ClO_4]_2$ eine $Ba_3[Cr(CN)_6]_2$-Lösung hergestellt. Nachdem ein stark sauerer Kationenaustauscher mit dem entsprechenden Alkalichlorid beschickt und chloridfrei gewaschen war, wurde die $Ba_3[Cr(CN)_6]_2$-Lösung angewendet. Das Fluat wurde im Rotationsverdampfer bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt, abfiltriert und im Vakuum über Silicagel getrocknet.

I. 3 Analysen

Fluor Das Fluor wurde nach dem Pyrohydrolyseverfahren von Warf (*149*) bestimmt. Bei den N-haltigen Verbindungen wurde die Methode von Seel (*124*)

angewendet.

Kobalt — Nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure, der Abtrennung störender Begleitionen, wurde die Bestimmung sowohl komplexometrisch mit Indikator-Puffertabletten, als auch gravimetrisch als Kobalt-Oxinat durchgeführt (101).

Eisen — Komplexometrische Bestimmung mit Sulfosalicylsäure als Indikator (97)

Kohlenstoff
Stickstoff } Routineanalytik des FB Chemie
Wasserstoff

Zink — Komplexometrische Bestimmung mit Indikator-Puffertabletten (97).

Titan — Ti(III) wurde mit überschüssigem Cer(IV)-Sulfat in halbkonzentrierter Schwefelsäure zu Ti(IV) oxidiert und das Cer(IV) mit eingestellter Fe(II)- Sulfatlösung zurücktitriert. Daneben wurden photometrische Ti-Bestimmungen durchgeführt.

Chrom — Nach dem Aufschluß mit Na_2CO_3/Na_2O_2 wurde das Chrom jodometrisch bestimmt.

I. 4 Analysenergebnisse

In der folgenden Tabelle sind die, in der Regel aus mehreren Bestimmungen gemittelten, Analysenergebnisse der Ausgangskomponenten angegeben.

Verbindung	%F ber.	%F gef.		%Kation ber.	%Kation gef.
MnF_2	40.89	40.6			
FeF_2	40.49	40.2			
CoF_2	39.20	39.2			
NiF_2	39.29	39.1			
ScF_3	55.90	55.9			
TiF_3	54.33	54.2			
$CsTiF_4$	29.59	29.6	Ti:	18.65	18.5
$CsScF_4$	29.94	29.9	Sc:	17.71	17.5
$KScF_4$	47.48	47.3			

I. 5. 1 Darstellung der $CsM^{I}_{0.5}M^{III}_{1.5}F_6$ aus Lösung (M^{III} = Ti)

Stöchiometrische Mengen $M^{I}_2CO_3$ (M^{I} = Li, Na, K, Rb, NH_4) und Cs_2CO_3 wurden in möglichst wenig 40%iger Fluβsäure gelöst. Diese Lösungen wurden in einem verschlossenen Polyäthylengefäβ 30 Minuten kräftig mit N_2-Gas gespült. Anschließend wurde unter N_2 die stöchiometrische Menge $TiCl_3$-Lösung (15%ig), die zuvor von eventuell ausgefallenem TiO_2 durch Filtration gereinigt wurde, zugetropft. Aus der violetten Lösung begann im Falle von M^{I} = Li, Na alsbald die Abscheidung eines feinen hellen Niederschlags von $CsM^{I}_{0.5}Ti_{1.5}F_6$. Bei den größeren Alkaliionen K^+, Rb^+, NH_4^+ muβte ein etwas größeres Lösungsvolumen gewählt werden. Die Abscheidung der Produkte begann nach einem Zusatz von Aethanol (96 %). Die Substanzen fallen ebenfalls als helle, sehr feine Niederschläge aus. Diese wurden zügig über eine Polyäthylennutsche abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser, dem etwas Fluβsäure beigegeben wurde, sodann mit 3 kleinen Portionen Aethanol und 2 mal mit wenig Aceton gewaschen. Die Verbindungen wurden 1 h im Trockenschrank bei 105°C und dann im Hochvakuum bei 100° C getrocknet. Die Ausbeuten betrugen zwischen 45 - 50 % der theoretisch erwarteten Mengen. Die Farben der Präparate nach dieser Behandlung war hellbeige bis violett.

I. 5. 2 Darstellung der Verbindungen $CsM^{II}M^{III}(CN)_6$ (M^{III}=Co)

Zu einer 0.02 m Lösung von $Cs_3Co(CN)_6$ wurde die stöchiometrische Menge einer 0.02 m Lösung des zweiwertigen Uebergangsmetallions hinzugefügt. In allen Fällen begann sofort die Abscheidung eines Niederschlags, der teilweise so feinkörnig war, daβ er sich nur sehr langsam absetzte. Um eine bessere Kristallisation der Produkte zu erreichen, wurde die $Cs_3Co(CN)_6$-Lösung unter Rückfluβ auf 100° C erhitzt und die M^{II} - Salzlösung über einen Zeitraum von ca. 5 h zugetropft. Die anschließend noch zwischen 24 und 72 h unter Kochen am Rückfluβ erhitzten Niederschläge wurden mehrfach abdekantiert, bis sie Sulfat- bzw. Chloridfrei waren und dann abfiltriert oder zentrifugiert. Nach 2 h Trocknung im Trockenschrank bei 105° C

wurden die Proben gemörsert und im Hochvakuum bei 150° C 12 bis 24 h behandelt.

II. Röntgenaufnahmen an Pulvern und deren Auswertung

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden Pulveraufnahmen mit einem selbstregistrierenden Zählrohrgoniometer der Firma Philipps angefertigt. Es wurde mit CuK_α-Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 1.5418$ Å gearbeitet (Ni-gefiltert). Nach jeder Aufnahme wurde das Goniometer durch die Eichmessung eines Siliciumpräparates anhand des Reflexes 311 überprüft. Eine so ermittelte lineare Verschiebung in der Lage der Reflexe wurde zu den beobachteten Reflexlagen addiert bzw. subtrahiert. Der Meßbereich lag in der Regel zwischen $15° \leq 2\vartheta \leq 80°$.

Zur Verfeinerung der Gitterkonstanten wurde das Rechenprogramm PARAM aus dem X-RAY-SYSTEM eingesetzt (139). Damit wurden nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate unter Heranziehung aller Reflexe die besten Werte ermittelt. Von den doppelt indizierbaren Reflexen wurde jeweils nur einer für die Verfeinerung verwendet. Die angegebenen Standardabweichungen für die Gitterkonstanten beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Dezimale und charakterisieren die relative Genauigkeit der angegebenen Gitterkonstanten am einzelnen Präparat.

Die Indizierung der Zählrohraufnahmen erfolgte nach den Gleichungen (138)

a) kubisches Gitter

$$\sin^2\vartheta = \lambda^2/4a^2\ (h^2 + k^2 + l^2)$$

b) hexagonales Gitter

$$\sin^2\vartheta = \lambda^2/3a^2\ (h^2 + hk + k^2) + \lambda^2/4c^2 \cdot l^2$$

c) orthorhombisches Gitter

$$\sin^2\vartheta = \lambda^2/4\ (h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2)$$

d) monolines Gitter

$$\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2 h^2}{4a^2\sin^2\beta} - \frac{\lambda^2 \cos\beta}{2a \cdot c \cdot \sin^2\beta} . h\ell + \frac{\lambda^2 \ell^2}{4c^2\sin^2\beta} + \frac{\lambda^2 k^2}{4\ b^2}$$

Die Debye-Scherrer-Aufnahmen wurden mit einem Ablesegerät aus-

gewertet. Die eigentliche Auswertung erfolgte nach dem Straumanis-Verfahren (166).

II. 1 Dichtebestimmung

Die Messungen wurden mit einem mit Thermometer versehenen Pyknometer durchgeführt, das sich in einem auf 24.00° C eingestellten Thermostaten befand. Die jeweilige Volumendifferenz ließ sich an einer skalierten Kapillare ablesen. Als Füllflüssigkeit diente n-Oktan (p a.). Ausgewertet wurde das Mittel aus 5 Messungen. Die Dichte wurde nach folgender Formel bestimmt:

$$d_{pyk} = \frac{m_s}{V - \frac{m_g - m_s - m_p}{d_o}}$$

m_s = eingewogene Probenmenge in g, m_g = gemessenes Gesamtgewicht in g, m_p = Leergewicht des Pyknometers in g, V = abgesesenes Volumen in cm^3, d_o = Oktandichte in g/cm^3

Mit der so ermittelten experimentellen Dichte wird die 'Röntgendichte' verglichen, die sich bei Kenntnis des röntgenografisch bestimmten Volumens der Elementarzelle aus der folgenden Formel berechnen läßt:

$$d_{rö} = \frac{MG}{N_L \cdot V_E} \cdot z$$

MG = Molekulargewicht der Substanz, N_L = Loschmidt Zahl
V_E = Volumen der Elementarzelle, z = Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

III. Magnetische Messungen und Auswertungen

Die magnetischen Messungen wurden mit einem Vibrationsmagnetometer von der Firma Princeton Applied Research (PAR) nach dem

Prinzip von Foner durchgeführt. Die zu untersuchenden Pulversubstanzen befinden sich in einem diamagnetischen Probenhalter zwischen den Polschuhen eines homogenen Magneten, der Feldstärkeeinstellung bis zu 18.7 kOe erlaubt. Der Probenhalter ist an einem Stab befestigt und schwingt mit einer Frequenz von 50 - 60 Hz senkrecht zum Magnetfeld, so daß ein zeitlich veränderlicher Fluß erzeugt wird, der eine Spannung induziert. Diese dem magnetischen Gesamtmoment proportionale Spannung wird elektronisch verstärkt und digital als magnetisches Moment in EMU angezeigt. Die Temperaturabhängigkeit der Momente kann durch Variation der Probentemperatur mit Hilfe eines Verdampferkryosthaten und einer entsprechenden Regeleinrichtung in einem Bereich von 4.5 bis 295 ^{o}K gemessen werden. Die Eichung des Gerätes und die Justierung erfolgte mit einer ferromagnetischen Ni-Probe und mit der paramagnetischen Verbindung $HgCo(SCN)_4$.

Bei den Proben, die keine Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke zeigten, wurde bei einer konstanten Feldstärke H über den gesamten Temperaturbereich gemessen. In den andern Fällen wurden bei jedem Temperaturmesspunkt verschiedene Feldstärken zwischen 0 und 18.7 kOe eingestellt. Aus den dabei beobachteten magnetischen Momenten, die auf Suszeptibilitäten umgerechnet wurden, konnten korrigierte Suszeptibilitäten für $H \rightarrow \infty$ ermittelt werden.

Die experimentell ermittelte Suszeptibilität $\chi_{exp} = M/H \cdot m$ (M = abgelesenes Moment, H = Feldstärke, m = Einwaage) wird durch Anbringen der diamagnetischen Korrektur für den Probenhalter in die Grammsuszeptibilität umgerechnet:
$\chi_g = \chi_{exp} - \chi_{dia,Probenhalter}$. Durch die Multiplikation mit dem Molekulargewicht und die diamagnetische Korrektur mit den Inkrementen für die in den Verbindungen enthaltenen Ionen wird die Molsuszeptibilität erhalten:
$\chi_{mol} = \chi_g \cdot MolGew. - \sum_i \chi_{dia,Ion(i)}$
Die Inkremente für die diamagnetische Korrektur wurden der Literatur (137) entnommen. Da die diamagnetischen Korrekturglieder negative Vorzeichen tragen, addieren sich die Werte

zu der experimentell bestimmten Suszeptibilität. Die in dieser Arbeit angegebenen χ_{mol} - Werte beziehen sich auf 1 Mol an paramagnetischen Ionen. Das dabei verwendete 'magnetische Molekulargewicht' (MG_{mag}) ergibt sich als Quotient aus dem normalen Molekulargewicht (MG) und dem paramagnetischen Ionenanteil der Verbindung. Für $CsM^{I}_{0.5}Ti_{1.5}F_6$ gilt z. B. MG_{mag}=MG/1.5 .

Kontrollmessungen an den Probenhaltern ergaben, daß ihre diamagnetische Suszeptibilität nur von der Feldstärke, nicht aber von der Temperatur abhängt.

Zur Abschätzung der Meßgenauigkeit bei den Ti^{III}-Proben, die mit einem ungepaarten Elektron, am empfindlichsten auf Meßungenauigkeiten ansprechen, müssen folgende Fehlerquellen berücksichtigt werden:

- Gerätefehler ± 1%
- Schwankung der Momente im Meßbereich 10^{-1} zwischen 80 und 300 K bei

  T ≈ 80 K etwa ± 2%
  T ≈ 180 K etwa ± 3%
  T ≈ 270 K etwa ± 5%
- Fehler bei der Messung der Röhrchenkorrektur ± 2%

Der Gesamtfehler der gemessenen Momente bei RT dürfte damit maximal 8 % bei Addition aller Fehlergrößen betragen und verringert sich bei T ≈ 80 K auf etwa 4 %. Der Meßbereich zwischen 80 und 4 K ist mit einem Fehler < 4 % behaftet.

IV. LF-spektroskopische Untersuchungen

Die Remissionsspektren aller Verbindungen wurden in Form von zerriebenen Pulvern am DMR 21 der Firma Zeiss aufgenommen. Als Weißstandard wurde im Meßbereich von 4000 - 30 000 cm^{-1} geglühtes MgO verwendet. Die Registrierung der Spektren erfolgte am DMR 21 mit 30 mm/s und einem Papiervorschub von 100 cm^{-1}/s, während die Transmission je nach Farbe der Substanz 0 - 50, 0 - 20 oder 0 - 10 % betrug. Die erhaltenen Spektren erlauben keine quantitative Auswertung der Bandenintensitäten.

V. IR-spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren wurden in Form von Nujol-Verreibungen in kapillarer Schicht zwischen CsJ und KBr Platten im Bereich von 4000 - 250 cm^{-1} mit einem IR-Gerät Perkin-Elmer 457 mit dem Papiervorschub'slow' aufgenommen. Feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen wurden in einer N_2-gefüllten Glove-Box verrieben und zwischen die Platten gebracht. Anschließend wurden sie sofort vermessen, so daß keine nennenswerte Hydrolyse eintreten konnte. Die Eichung des IR-Gerätes erfolgte bei jeder Messung mit einer Polystyrol-Folie an der Bande bei 1601 cm^{-1}.

Die Druckuntersuchungen wurden mit 'Bridgeman-anvil' Druckzellen durchgeführt. Es wurden Diamant IIA-Stempel verwendet. Die IR-Messungen wurden mit einem Gitterspektralphotometer (Leitz Modell III G, Abszisse proportional der Wellenlänge) durchgeführt.

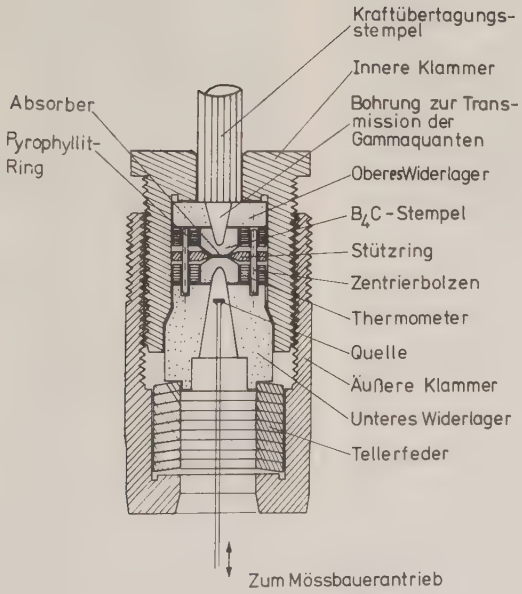
VI. DTA-Untersuchungen

Die Messungen wurden mit einer Netzsch-Simultan-Thermo-Analyse Modell 429 durchgeführt. Dazu wurden in entsprechenden Pt-Tiegeln mit lose aufliegendem Deckel ca. 100 mg der zu untersuchenden Verbindungen eingefüllt und auf dem Meßkopf aufgesteckt. Als Vergleichssubstanz dienten 100 mg hochgeglühtes Al_2O_3. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem PtRh/Pt-Thermoelement. Der Papiervorschub betrug in allen Fällen 120 mm/h, die Aufheizgeschwindigkeit 10°/Min. Gemessen wurde im Bereich MBS I (20 - 1000°C).

Vor der Messung wurde der Probenraum mehrfach evakuiert und mit Argon bespült. Die Messungen wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Um die Reversibilität beobachteter Effekte zu prüfen wurde in der Regel eine Programmeinstellung gewählt, die alternierend Aufheiz- und Abkühlphasen durchlief.

VII. Hochdruck-Mößbauer-Untersuchungen

Zur näheren Erläuterung der Hochdruck-Mößbauer-Untersuchungen soll die nachfolgende Abbildung dienen. Diese Druckzelle erlaubt die Messung unter währendem Druck. Darüberhinaus ist es möglich, sie in einen Kryostathen einzubringen und sowohl unter variablem Druck, als auch unter variabler Temperatur zu messen.



(Die Abbildung wurde mir freundlicherweise von Herrn Doz. Dr. J. Pebler, Marburg, zur Verfügung gestellt)

Anhang

Tabelle A. 1.1

$CsLi_{0.5}Ti_{1.5}F_6$

MG_{mag} = 214.82

$\sum_i \chi_{dia,Ion(i)}$ = $-1.108 \cdot 10^{-4}$

T [K]	$1/\chi_{mol}$ [Mol/EMU]	$\mu_{eff,T}$ [B.M.]	μ_{red}
4.4	71.3	0.702	0.493
8.4	94.7	0.842	0.574
20.2	144.5	1.057	0.720
28.8	168.7	1.168	0.797
39.4	199.8	1.256	0.854
50.5	230.1	1.325	0.878
69.4	282.9	1.401	0.910
92.9	345.8	1.466	0.936
129.6	447.4	1.522	0.947
167.6	560.2	1.547	0.945
196.2	641.7	1.564	0.951
241.5	755.9	1.598	0.954
277.5	515.2	1.650	0.956

Tabelle A. 1. 2

$CsNa_{0.5}Ti_{1.5}F_6$

MG_{mag} = 220.15

$\sum_i \chi_{dia,Ion(i)}$ = $-1.130 \cdot 10^{-4}$

T [K]	$1/\chi_{mol}$ [Mol/EMU]	$\mu_{eff,T}$ [B.M.]	μ_{red}
6.6	121.28	0.659	0.445
14.0	162.08	0.831	0.561
28.9	222.84	1.018	0.688
40.3	260.88	1.111	0.746
54.6	310.92	1.185	0.773
70.6	354.15	1.262	0.808
84.5	402.07	1.296	0.820
102.0	457.03	1.335	0.835
129.0	545.60	1.375	0.836
188.3	722.45	1.443	0.847
240.3	822.41	1.528	0.881

Tabelle A. 1. 3

$CsK_{0.5}Ti_{1.5}F_6$

MG_{mag} =233.48

$\sum_i \chi_{dia,Ion(i)}$ =$-1.170 \cdot 10^{-4}$

T [K]	$1/\chi_{mol}$ [Mol/EMU]	$\mu_{eff,T}$ [B.M.]	μ_{red}
4.7	112.21	0.578	0.391
9.5	156.97	0.695	-
15.5	178.47	0.833	0.563
21.7	200.34	0.930	-
26.1	210.40	0.996	0.673
30.2	219.50	1.048	0.703
40.0	241.49	1.150	0.698
45.2	250.26	1.261	-
50.0	266.15	1.225	0.727
60.5	293.72	1.283	0.750
72.3	321.11	1.341	-
80.8	342.80	1.372	0.786
100.7	396.34	1.425	0.807
121.0	447.89	1.469	0.900
141.0	496.31	1.507	0.908
160.4	543.90	1.537	0.913
180.0	594.17	1.556	0.916
200.1	633.19	1.590	0.929
230.6	702.38	1.620	0.936
260.4	745.84	1.670	0.958
270.0	775.85	1.668	0.955
293.0	808.37	1.703	0.970

Tabelle A. 1. 4

$CsRb_{0.5}Ti_{1.5}F_6$

MG_{mag} = 240.8

$\sum_i \chi_{dia,Ion(i)}$ = $-1.205 \cdot 10^{-4}$

T [K]	$1/\chi_{mol}$ [Mol/EMU]	$\mu_{eff,T}$ [B.M.]	μ_{red}
4.8	100.00	0.619	0.418
10.1	152.33	0.728	0.492
15.5	182.80	0.823	0.556
21.2	204.38	0.910	-
26.0	219.37	0.973	0.657
30.0	225.38	1.031	0.697
33.7	236.74	1.066	-

Fortsetzung Tab. A.1.4

T	$1/\chi_{mol}$	μ_{eff}	μ_{red}
37.7	245.57	1.108	0.750
41.0	254.11	1.135	-
50.0	282.47	1.189	0.782
58.1	291.22	1.207	-
62.4	313.42	1.261	0.814
69.0	330.75	1.291	-
75.3	348.26	1.315	0.837
84.5	373.99	1.344	0.850
92.0	394.16	1.366	0.860
102.1	419.27	1.395	0.874
116.2	447.81	1.440	0.886
136.2	487.64	1.494	0.904
167.6	572.50	1.530	0.907
209.5	685.89	1.562	0.909
236.9	739.88	1.600	0.923
257.6	783.96	1.621	0.930
274.5	823.19	1.633	0.934

Tabelle A. 1. 5

$Cs(NH_4)_{0.5}Ti_{1.5}F_6$

MG_{mag} = 218.3

$\sum_i \chi_{dia,Ion(i)}$ = $-1.162 \cdot 10^{-4}$

T [K]	$1/\chi_{mol}$ [$\frac{Mol}{EMU}$]	$\mu_{eff,T}$ [B.M.]	μ_{red}
4.5	112.66	0.565	0.382
11.2	182.83	0.699	0.472
14.1	189.71	0.770	-
17.1	207.45	0.811	0.548
23.2	246.09	0.868	-
27.5	263.63	0.913	0.617
30.2	279.58	0.929	0.628
34.8	299.17	0.964	0.658
38.6	316.23	0.988	-
41.8	325.50	1.013	-
44.6	337.38	1.028	0.683
48.3	350.16	1.050	-
53.2	371.24	1.070	-
58.8	395.03	1.091	0.708
62.9	409.62	1.108	-
68.1	422.08	1.135	-
77.0	445.82	1.175	0.748
87.0	480.58	1.203	0.760
97.0	506.92	1.238	0.777
106.4	536.33	1.259	0.783
122.5	606.71	1.270	0.777
145.3	672.94	1.314	0.789
173.2	735.37	1.372	0.811
202.5	810.58	1.413	0.824
229.2	814.46	1.447	0.837
250.5	917.86	1.447	0.849

Tabelle A. 2. 1

$CsZnTiF_6$

MG_{mag} = 360.19

$\sum_i \chi_{dia,Ion(i)}$ = $-1.16 \cdot 10^{-4}$

T [K]	$1/\chi_{mol}$ [$\frac{Mol}{EMU}$]	$\mu_{eff,T}$ [B.M.]	μ_{red}
4.4	10.77	1.828	1.235
11.2	25.11	1.889	1.276
15.5	40.09	1.758	1.188
20.3	55.16	1.716	1.159
28.9	82.06	1.678	1.134
41.0	127.7	1.602	0.970
55.1	178.9	1.569	0.924
75.7	247.9	1.563	0.899
89.9	302.5	1.542	0.878
108.2	358.0	1.555	0.878
129.7	428.4	1.556	0.946
151.2	493.8	1.565	0.936
173.3	569.1	1.561	0.922
202.1	643.0	1.585	0.925
231.4	723.4	1.599	0.924
259.7	785.8	1.626	0.933

Tabelle A. 2. 2

$CsMnTiF_6$

MG_{mag} = 174.87

$\sum_i \chi_{dia,Ion(i)} = -1.20 \cdot 10^{-4}$

T [K]	$1/\chi_{mol}$ [$\frac{Mol}{EMU}$]	$\mu_{eff,T}$ [B.M.]	σ [B.M.]
5.1	28.6	1.195	0.017
6.2	29.8	1.291	0.011
8.0	31.6	1.423	0.006
12.0	33.3	1.699	0.000
16.2	35.3	1.915	-
24.0	38.0	2.249	
36.5	41.0	2.667	
49.5	44.6	2.980	
62.0	48.8	3.186	
69.8	52.45	3.262	
78.6	56.24	3.343	
88.2	60.62	3.410	
98.1	64.58	3.485	
111.7	70.43	3.561	
123.0	75.30	3.614	
136.1	80.89	3.669	
147.7	85.40	3.719	
157.7	89.62	3.751	
171.0	95.43	3.785	
185.3	102.72	3.798	
199.8	109.32	3.823	
220.8	118.87	3.854	
233.2	124.30	3.873	
243.2	128.55	3.889	
256.9	134.76	3.904	
269.0	140.13	3.918	
293.0	146.94	3.993	

Tabelle A. 2. 3

$CsFeTiF_6$

MG_{mag} = 175.32

$\sum_i \chi_{dia,Ion(i)} = -1.19 \cdot 10^{-4}$

T [K]	$1/\chi_{mol}$ [$\frac{Mol}{EMU}$]	$\mu_{eff,T}$ [B.M.]	σ [B.M.]
5.0	42.6	0.969	0.024
6.6	43.8	1.098	0.020
7.8	43.5	1.198	0.016
11.2	43.7	1.432	0.002
18.5	47.8	1.760	0.000
24.0	50.5	1.950	
34.8	54.0	2.271	
41.8	58.1	2.398	
51.5	63.7	2.543	
60.2	67.9	2.663	
67.2	71.1	2.748	
73.6	74.2	2.815	
79.5	76.9	2.876	
86.1	80.1	2.932	
110.8	93.5	3.078	
139.5	107.9	3.216	
160.0	118.5	3.286	
177.8	127.8	3.336	
197.3	137.1	3.393	
218.2	147.0	3.445	
238.5	157.6	3.479	
245.4	161.2	3.489	
260.8	170.0	3.502	
292.0	183.6	3.566	

Tabelle A. 2. 4

$CsCoTiF_6$

MG_{mag} = 176.86

$\sum_i \chi_{dia,Ion(i)} = -1.18 \cdot 10^{-4}$

T [K]	$1/\chi_{mol}$ [$\frac{Mol}{EMU}$]	$\mu_{eff,T}$ [B.M.]	σ [B.M.]
5.3	36.0	1.086	0.029
6.2	37.4	1.152	0.018
7.8	38.4	1.275	0.012
10.1	40.0	1.421	0.005
17.1	44.8	1.748	0.003
23.2	50.3	1.921	-
31.4	57.0	2.100	
37.7	59.7	2.248	
47.2	65.6	2.399	
59.8	72.4	2.570	
66.0	76.3	2.630	
74.0	81.1	2.701	
87.4	87.6	2.824	
97.7	92.2	2.912	
106.4	95.9	2.979	
113.4	99.9	3.012	
121.3	103.6	3.060	
131.8	106.6	3.144	
141.0	110.4	3.195	
151.2	115.1	3.241	

T [K]	$1/\chi_{mol}$ [$\frac{Mol}{EMU}$]	$\mu_{eff,T}$ [B.M.]
161.1	119.4	3.285
172.5	124.6	3.327
181.2	128.4	3.359
191.7	133.8	3.385
201.4	138.3	3.412
224.1	149.4	3.464
248.7	160.7	3.518
269.0	170.4	3.553
293.0	178.3	3.625

Tabelle A. 2. 5

$CsMgVF_6$

MG_{mag} = 322.14

$\sum_i \chi_{dia,Ion(i)}$ = $-1.00 \cdot 10^{-4}$

T [K]	$1/\chi_{mol}$ [$\frac{Mol}{EMU}$]	$\mu_{eff,T}$ [B.M.]	μ_{red}
4.2	21.2	1.257	0.757
9.2	27.0	1.651	0.820
13.3	31.2	1.846	0.859
22.4	40.6	2.101	0.914
32.0	53.6	2.185	0.920
41.0	65.1	2.244	0.928
49.5	78.3	2.248	0.920
64.4	97.8	2.295	0.927
78.5	115.7	2.330	0.934
96.3	139.0	2.354	0.959
141.0	194.0	2.411	0.931
190.2	247.5	2.479	0.926
244.3	308.0	2.519	0.921

Tabelle A. 3. 1

$CsFe(CN)_3$

MG_{mag} = 266.77

$\sum_i \chi_{dia,Ion(i)}$ = $-0.98 \cdot 10^{-4}$

T [K]	$1/\chi_{mol}$ [$\frac{Mol}{EMU}$]	$\mu_{eff,T}$ [B.M.
4.6	4.3	2.908
9.6	6.2	3.510
12.5	7.4	3.685
17.1	9.8	3.730
21.7	12.8	3.687
31.4	18.8	3.659
41.0	25.0	3.619
49.4	29.7	3.646
59.3	35.2	3.671
78.3	45.2	3.723
103.8	57.9	3.785
157.3	85.7	3.832
192.8	105.6	3.821
243.3	135.3	3.793

Tabelle A. 3. 2

$CsMnCo(CN)_6$

MG_{mag} = 402.82

$\sum_i \chi_{dia,Ion(i)}$ = $-1.63 \cdot 10^{-4}$

T [K]	$1/\chi_{mol}$ [$\frac{Mol}{EMU}$]	$\mu_{eff,T}$ [B.M.]
4.2	1.2	5.231
8.4	2.0	5.794
17.1	3.8	6.018
26.1	5.7	6.031
40.2	8.8	6.033
62.9	14.7	5.851
81.0	19.3	5.790
100.0	23.6	5.826
145.9	33.7	5.884
198.4	46.0	5.876
231.3	53.8	5.864
296.5	68.9	5.866

Tabelle A. 3. 3

$CsFeCo(CN)_6$

MG_{mag} = 403.78

$\sum_i \chi_{dia,Ion(i)}$ = $-1.62 \cdot 10^{-4}$

T [K]	$1/\chi_{mol}$ [$\frac{Mol}{EMU}$]	$\mu_{eff,T}$ [B.M.]
4.4	2.1	4.099

T [K]	$1/\chi_{mol}$ [$\frac{Mol}{EMU}$]	$\mu_{eff,T}$ [B.M.]
8.1	2.7	4.893
13.2	3.8	5.279
20.2	5.1	5.647
30.8	7.7	5.663
40.5	10.0	5.679
50.5	12.7	5.644
58.5	14.7	5.640
77.2	19.2	5.674
103.8	25.3	5.732
151.2	36.0	5.794
197.7	47.7	5.754
243.3	59.3	5.729
10.1	9.0	2.988
16.3	12.2	3.274
26.1	18.4	3.372
35.8	25.8	3.329
42.6	31.2	3.303
59.3	44.8	3.255
77.8	57.9	3.279
100.3	75.9	3.251
149.2	110.5	3.286
196.0	140.7	3.338
242.2	181.8	3.264

Tabelle A. 3. 4

$CsCoCo(CN)_6$

MG_{mag} = 406.83

$\sum_i \chi_{dia,Ion(i)}$ = $-1.61 \cdot 10^{-4}$

T [K]	$1/\chi_{mol}$ [$\frac{Mol}{EMU}$]	$\mu_{eff,T}$ [B.M.]
4.3	2.5	3.694
9.2	4.6	4.016
18.7	7.5	4.467
28.0	11.3	4.514
39.4	15.1	4.568
58.4	20.9	4.726
77.8	26.5	4.847
104.2	33.7	4.971
145.7	43.7	5.161
193.5	57.3	5.199
245.6	71.5	5.242

Tabelle A. 3. 5

$CsNiCo(CN)_6$

MG_{mag} = 406.60

$\sum_i \chi_{dia,Ion(i)}$ = $-1.61 \cdot 10^{-4}$

T [K]	$1/\chi_{mol}$ [$\frac{Mol}{EMU}$]	$\mu_{eff,T}$ [B.M.]
4.5	5.9	2.463

Tabelle A. 3. 6

$CsCuCo(CN)_6$

MG_{mag} = 411.43

$\sum_i \chi_{dia,Ion(i)}$ = $-1.60 \cdot 10^{-4}$

T [K]	$1/\chi_{mol}$ [$\frac{Mol}{EMU}$]	$\mu_{eff,T}$ [B.M.]
4.7	11.5	1.807
8.4	16.6	2.014
15.5	25.0	2.229
20.2	32.7	2.223
31.4	54.1	2.155
41.8	77.1	2.082
50.0	96.9	2.031
59.5	115.2	2.032
78.3	152.1	2.029
98.4	193.7	2.016
145.2	289.7	2.002
195.1	377.4	2.033
242.6	506.9	1.956

Tabelle A. 3. 7

$CsMnCr(CN)_6$

MG_{mag} = 197.91

$\sum_i \chi_{dia,Ion(i)}$ = $-1.68 \cdot 10^{-4}$

T [K]	$1/\chi_{mol}$ [$\frac{Mol}{EMU}$]	$\mu_{eff,T}$ [B.M.]	σ [B.M.]
5.1			6600
9.2			6590
14.6			6520
21.7			6380
28.5			6220
36.4			5870
44.6			5390
53.4			4810
64.6			4030
75.0			2490
86.5			730
93.5			270
102.4	28.7	5.340	0
115.7	44.1	4.578	
126.8	53.9	4.337	
136.2	60.1	4.256	
146.9	65.9	4.220	
156.2	70.3	4.214	
171.0	76.5	4.229	
186.8	82.4	4.257	
209.1	90.2	4.306	
226.0	95.7	4.345	
245.4	101.9	4.387	
294.0	115.9	4.403	

Tabelle A. 3. 8

$CsZnCr(CN)_6$

MG_{mag} = 406.26

$\sum_i \chi_{dia,Ion(i)}$ = $-1.60 \cdot 10^{-4}$

T [K]	$1/\chi_{mol}$ [$\frac{Mol}{EMU}$]	$\mu_{eff,T}$ [B.M.]
5.2	5.8	2.678
6.0	6.1	2.809
7.2	6.7	2.931
10.1	8.0	3.171
15.0	9.6	3.527
18.7	11.5	3.613
31.4	18.5	3.687
42.6	24.7	3.714
52.7	30.3	3.729
60.7	34.9	3.726
70.6	42.3	3.655
82.4	49.6	3.645
94.5	56.7	3.651
110.4	64.9	3.689
135.4	79.4	3.692
153.0	89.0	3.7o7
187.5	107.4	3.737
208.7	118.4	3.754
232.4	130.6	3.772
254.0	141.0	3.795
294.0	156.9	3.871

Tabelle A. 3. 9

$CsZnFe(CN)_6$

MG_{mag} = 410.16

$\sum_i \chi_{dia,Ion(i)}$ = $-1.59 \cdot 10^{-4}$

T [K]	$1/\chi_{mol}$ [$\frac{Mol}{EMU}$]	$\mu_{eff,T}$ [B.M.]
4.5	19.3	1.365
9.2	28.9	1.595
15.5	45.7	1.646
26.1	69.7	1.730
40.2	100.6	1.787
60.0	139.7	1.853
81.5	167.7	1.971
102.7	197.0	2.041
148.0	252.3	2.166
192.8	311.1	2.226
228.2	353.9	2.270
293.4	451.6	2.279

B. Liste der beobachteten (F_o) und berechneten Strukturfaktoren (F_c) für $CsTi^{III}Ti^{IV}O_2F_4$

h	k	F_o	$\|F_c\|$
		ℓ = 1	
1	1	20	22
		ℓ = 2	
0	2	279	282
2	2	232	247
		ℓ = 3	
1	1	335	341
1	3	184	192
3	3	406	411
		ℓ = 4	
0	0	254	261
2	2	163	168
0	4	481	469
2	4	14	2
4	4	57	61
		ℓ = 5	
1	1	203	204
1	3	59	59
3	3	286	287
1	5	24	18
3	5	183	185
5	5	105	99
		ℓ = 6	
0	2	293	296
2	2	179	179
2	4	202	204
4	4	13	5
0	6	278	277
2	6	139	130
4	6	210	214
6	6	115	112
		ℓ = 7	
1	1	56	57
1	3	255	253
3	3	137	142
1	5	171	165
3	5	64	65
5	5	13	9
1	7	64	65
3	7	180	188
5	7	141	137
7	7	52	55
		ℓ = 8	
0	0	378	372
2	2	74	70
0	4	42	42
2	4	33	3
4	4	233	229
2	6	107	106
6	6	115	117
0	8	188	182
2	8	11	7
4	8	34	32
8	8	81	83
		ℓ = 9	
1	1	42	43
1	3	196	191
3	3	93	97
1	5	130	126
3	5	47	49
1	7	41	38
3	7	153	153
5	7	106	108
7	7	43	40
1	9	35	34
3	9	125	124
5	9	75	77
7	9	30	29
9	9	24	21
		ℓ = 10	
0	2	175	175
2	2	110	105
2	4	131	130
4	4	18	4
0	6	178	180
2	6	93	90
4	6	132	131
6	6	73	72
2	8	67	67
4	8	12	6
6	8	82	83
0	10	118	115
2	10	63	62
4	10	96	98
6	10	51	56
8	10	50	52
		ℓ = 11	
1	1	105	101
1	3	30	30
3	3	138	136
1	5	16	13
3	5	96	94
5	5	59	59
1	7	89	87
3	7	34	33
5	7	14	0
7	7	62	66
1	9	69	69
3	9	19	16
5	9	17	6
7	9	62	64
1	11	12	8
3	11	48	50
5	11	28	30
		ℓ = 12	
0	0	66	66
2	2	64	61
0	4	195	192
4	4	12	10
2	6	74	75
6	6	87	87
0	8	15	3
4	8	97	101
6	8	13	8
8	8	31	33
2	10	53	52
		ℓ = 13	
1	1	106	103
1	3	44	43
3	3	130	130
1	5	21	18
3	5	95	95
5	5	58	59
1	7	85	87
3	7	41	39
5	7	16	15
7	7	81	83
1	9	71	72
3	9	37	35
5	9	17	16
		ℓ = 14	
0	2	67	66
2	2	66	65
2	4	42	40
0	6	71	71
2	6	51	53
4	6	56	57
6	6	47	51
2	8	16	15
4	8	10	3
		ℓ = 15	
1	3	67	68
3	3	29	28
1	5	41	43
3	5	13	1
5	5	17	17
		ℓ = 16	
0	0	146	145
2	2	41	42
0	4	30	27

Literaturverzeichnis

1) Ahrens L. H., Geochim.Cosmochim. Acta, 2, 155 (1952)
2) Adams D.M., Metal Ligand and Related Vibrations, London (1967)
3) Anderson P. W., Phys. Rev., 79, 350 (1950)
4) Armstrong J. R., Chadwick B. M., Jones D. W., Sarneski J.E., Wilde H. Y., Yerkess T., Inorg. Nucl. Chem. Lett., 9, 1025 (1973)
5) Arndt J., Babel D., Haegele R. Rombach N. , Z. anorg. allg. Chem. 418, 193 (1975)
6) Ayers J. B., Waggoner W. H., J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 721 (1971)
7) Babel D., Pausewang G., Viebahn W., Z. Naturforsch., 22 b, 1219 (1967)
8) Babel D., Structure and Bonding, 3, 1, (1967)
9) Babel D., Z. anorg. allg. Chem., 387, 161, (1972)
10) Babel D., Haegele, R., Pausewang G., Wall F., Mat. Res. Bull. 8, 1371 (1973)
11) Babel D., Haegele R., J. Solid State Chem.., 18, 39 (1976)
12) Bargeron C.B., Drickamer H.G., J. chem. Physics, 55, 3471 (1971)
13) Banks E., Berkooz O., de Lucca J.A., Mat. Res. Bull. 6, 659 (1971)
14) Banks E., Berkooz O., de Lucca J.A., J. Solid State Chem. 6, 569 (1973)
15) Bedon H.D., Horner S.M., Tyree S.Y., Inorg. Chem. 3, 647 (1964)
16) Binder F., Dissertation, Tübingen (1973)
17) Barkatov V., Zhdanov H. , Acta Physicochim. URRS 16, 43 (1942)
18) Bigelow J. H., Inorg. Synth. 2, 225 (1946)
19) Bigelow J. H., Inorg. Synth. 2, 203 (1946)
20) Blasse G., Bull. Soc. Chim. France 1212 (1965)
21) Bozorth R.M., Williams A.J., Walsh D.E., Phys. Rev. 103, 574 (1956)
22) Brown D.B., Shriver D.F., Inorg. Chem. 8, 37 (1969)
23) Brown D.B., Shriver D.F., Schwartz L.H., Inorg. Chem. 7, 77 (1968)

24) Bukovec R., Siftar J., Monatshefte für Chemie, 105, 510 (1974)
25) Chadwick B.M., Sharpe A.G., J. chem. Soc. A, 1390 (1966)
26) Courbion G., Jacoboni C., de Pape R., C.R. hebd. Seances, Acad. Sci. 273, 809 (1971)
27) Courbion G., Dissertation, Rennes (1973)
28) Courbion G., Jacoboni C., de Pape R., Mat. Res. Bull. 9, 425 (1974)
29) Courbion G., Jacoboni C., de Pape R., Acta Cryst. B 32, 3190 (1976)
30) Cosmano R., House J.E., Thermochimica Acta, 13, 127 (1975)
31) Corenzelli V., Delouve P., Spectrochim. Acta, 19, 2033 (1963)
32) Cox, Sharpe, J. chem. Soc., 1783 (1953)
33) Cromer D.T., Libermann D., J. chem. Physics,53, 1891 (1970)
34) Curry N.A., Runciman W.A., Acta Cryst. 12, 674 (1959)
35) Dehnicke K., Pausewang G., Rüdorf W., Z. anorg. allg. Chem., 366, 64 (1969)
36) De Boer J.H., van Liempt J.A.M., Recevil Trav. Chim. Pays Bas,46, 124(1927)
37) De Wet A., Rolle R., Z. anorg. allg. Chem.,336, 96 (1965)
38) Dows A.D., Haim A., Wilmarth W. K., J. Inorg. Nucl. Chem., 21, 33 (1961)
39) Dunn T.M., Trans. Farad. Soc. 57, 1441 (1961)
40) Earnshaw A., Figgis B.N., Lewis J., J. Chem. Soc. A, 1656 (1966)
41) Earnshaw A., Introduction to Magnetochemistry,London, New York, 1968
42) Emschwiller M.G., C.R. hebd. Seances, Acad. Sci. 138, 1414 (1954)
43) Figgis B.N., Trans. Farad. Soc.,57, 198 (1961)
44) Figgis B.N., Lewis J., Mabbs F.E., Webbs G.A., J. chem. Soc. A, 442, (1967)
45) Figgis B.N., Gerloch M., Lewis J., Mabbs F.E., Webb G.A., J. chem. Soc. A, 2086 (1968)
46) Fisher D.C., Drickamer H.G., J. chem. Physics, 54, 4825 (1971)

47) Fogel N., Lin C.C., Ford C., Grindstaff E., Inorg. Chem. 3, 720 (1964)
48) Flint C. D., Greenhough P., Chem. Soc.Chem. Comm. 489, (1973)
49) Fletcher S.R., Gibb T.C., J. Chem. Soc.(Dalton), 3o9 (1977)
50) Friebel C., Reinen D., Z. Naturforsch. 24 a, 1518 (1969)
51) Fritz H.P., Griffith W.P., Stefaniak G., Tobias R., Z. Naturforsch. 25 b, 1087 (1970)
52) Fung S.C., Drickamer H.G., J. Chem. Phys. 51, 4353 (1969)
53) Griebler, W.D., Diplomarbeit, Marburg, 1975
54) Griebler, W.D,, Pebler J., Schmidt K,, Babel D., Z. Naturforsch. 32 b, 992, (1977)
55) Goodenough J.B., Phys. Rev. 100, 564 (1955)
56) Goodenough J.B., Loeb A.L., Phys. Rev., 93, 391 (1953)
57) Gaertner H.R. v., Neues Jb. Mineralog., Geolog., Paläontol., Beilage-Bd. Abt. A 61, 1 (1930)
58) Grifftih, J.H.E., Owen J., Ward I.M., Proc. Roy. Soc. (London) A 219, 526 (1953)
59) Griffith, J. H. E., Owen J., Ward J.M., Proc. Roy. Soc. (London) A 226, 96 (1953)
60) Gerloch M., Miller J.R., Progr. Inorg. Chem. 10, 1 (1968)
61) Hartung A., Dissertation, Marburg 1978
62) Haegele R., Dissertation, Marburg 1974
63) Haegele R,, Verscharen W., Babel D., Z. Naturforsch. 30 b, 362, (1975)
64) Herman L., Mitra G., Journal of Fluorine Chemistry 498 (1972)
65) Herzberg G., Infrared and Raman Spectra, Princeton, N.Y., (1945)
66) Hellner E., Ahsbahs H., Dehnicke G., Dehnicke K., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77, 278(1973)
67) Henry N.F., Lonsdale K., Int. Table for X-Ray Cryst., Birmingham (1965)
68) Hieber W., Floss J.G., Z. anorg. allg. Chem. 291, 314 (1957)
69) Hoppe,R., Jesse R., Z. anorg. allg. Chem., 402, 29 (1973)
70) Hoppe R., Alter E., Z. anorg. allg. Chem., 403, 127(1974)

71) Inuoe H., Saburo Y, Keio Eng. Reports 25, 1 (1972)
72) Ingolls R., Phys. Rev. 133, A 787, (1964)
73) Jack K. H., Gutman V., Acta Cryst., 4, 246 (1951)
74) Jahn H.A., Teller E., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 161, 220, (1937)
75) Jagner S., Ljungström E., Vannerberg N.G., Acta Chem. Scand. A 28, 623 (1974)
76) Jesse R., Hoppe R., Z. anorg. allg. Chem., 403, 143 (1974)
77) Jesse R., Hoppe R., Z. anorg. allg. Chem.,428, 83(1977)
78) Jesse R., Hoppe R., Z. anorg. allg. Chem.,428, 91(1977)
79) Jesse R., Hoppe R., Z. anorg. allg. Chem.,428, 97(1977)
80) Jones L.H., Memering M.M., Swanson B.I., J. Chem. Phys., 54, 4666 (1971)
81) Jones L.H., J. Chem. Phys. 41, 856 (1964)
82) Kambe K., J. Phys. Soc. Japan, 5, 48 (1950)
83) Kanamori, J., J. Phys. Chem. Solids, 10, 87 (1959)
84) Keggin J.F., Miles F.D., Nature, 137, 577 (1936)
85) König E., Madeja K., Inorg. Chem., 6, 48 (1967)
86) König E., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 76, 975 (1972)
87) König E., Watson K.J., Chem. Physics Letters, 6, 457 (1970)
88) Kramers H., Physica, 1, 182 (1934)
89) Kurz W., Dissertation, Tübingen(1977)
90) Kusnetzov U.G., Popova Z.V., Seifer G.B., Zh. Neorg. Chem. 15, 2418 (1970)
91) Kuszetsov U.G., Popova Z.V., Seifer G.B., Zh. Neorg. Khim. 15, 2105 (1970)
92) Ludi A., Güdel H.U., Rüegg M., Inorg. Chem. 9, 2224(1970)
93) Mabbs F.E., Machin D.J., Magnetism and Transition Metal Komplexes, London (1973)
94) Machin D. I., Murray K. S., J. chem. Soc. (A), 1498(1967)
95) Meyers M.D., J. Amer. Chem. Soc. 82, 5027(1960)
96) Meyer J., Z. anorg. allg. Chem. 115, 206(1921)
97) Merck AG, Darmstadt, Komplexometrische Bestimmumgsmethoden mit Titriplex, 3. Auflage
98) Mitra G., J. Indian chem. Soc. 33, 732 (1956)
99) Müller U., CADLP, Algol-Programm zur LP-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg,(1978)

100) Müller J., Schmock F., Klopsch A., Dehnicke K., Chem. Ber. 108, 664 (1975)
101) Müller G.O., Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, Leipzig, 9. Auflage (1967)
102) Mohai B., Bagyin L., Acta Chim (Budapest), 92, 271 (1977)
103) Mohai B., Bagyin L., Acta Chim.(Budapest), 92, 281 (1977)
104) Nagamita T., Yosida K., Kuba R., Advanc. Phys. 4, 1(1955)
105) Naray-Szabo S.v., Sasvari K., Z. Kristallogr., 99, 27 (1938)
106) Okaya Y., Pepinsky R., Tekenchi Y., Kuroya H., Shimida A., Gallintelli P., Semple N., Beevers A., Acta Cryst. 10, 798 (1957)
107) Oelkrug D., Z. Physik.Chem. 56, 325 (1967)
108) Paus D., Hoppe R., Z. anorg. allg. Chem., 426, 83 (1976)
109) Pausewang G., Dehnicke K., Z. anorg. allg. Chem., 369, 265 (1969)
110) Pausewang G., Schmitt R., Dehnicke K., Z. anorg. allg. Chem., 408, 1 (1974)
111) Pausewang G., unveröffentlicht
112) Pearson R.G., J. Amer. Chem. Soc. 85, 3533 (1963)
113) Pebler J., Schmidt K., Haegele R., Babel D., Z. Naturforsch. 31 b, 1039 (1976)
114) Pebler J., Backes G., Schmidt K., Reinen D., Z. Naturforsch. 31 b, 1289 (1976)
115) Pebler J., Habilitationsschrift, Marburg (1978)
116) Portier, J., Angew. Chem., 15, 475 (1976)
117) Qureshi, A.M.J., Inorg. Nucl. Chem., 31, 2281 (1969)
118) Ryan R.R., Swanson B.I., Inorg. Chem., 13, 1681 (1974)
119) Raymond K. N., Ibers J.A., Inorg. Chem. 7, 2333 (1968)
120) Schieber M.M., Experimental Magnetochemistry, Amsterdam (1967)
121) Schläfer L., Spectrochimica Acta, 23 A, 1409 (1967)
122) Schläfer L., Lenz W., Staab J., Z. f. Phys. Chem., Neue Folge 62, 290 (1968)
123) Schläfer H.L., Wagener H., Wasgestian F., Herzog G., Ludi A., Ber. d. Bunsenges., 75, 878 (1971)
124) Seel, F., Chemie für Labor und Betrieb, Dez. 1967, 546
125) Shannon R.D., Prewitt C.T., Acta Cryst., B 25, 925 (1969)

126) Shannon R.D., Prewitt C.T., B 26, 1046 (1970)
127) Sheldrick G., SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, (1976)
128) Shriver D.F., Structure and Bonding, 1, 32 (1966)
129) Shriver D.F., Shriver S.A., Anderson S.E., Inorg. Chem., 4, 725 (1965)
130) Shriver D.F., Posner J., J. Amer. Chem. Soc., 88, 1672 (1966)
131) Sharpe A.G., The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals, London, New York, San Francisco (1976)
132) Siegel S., Acta Cryst., 9, 684 (1956)
133) Slater J.C., Quart.Progr. Rep. M.I.T., July 15.1., Oct. 15.1. (1953)
134) Spiering H., Privatmitteilung
135) Steiner M., Binder F., Solid State Comm. 11, 1471 (1972)
136) Stevens K.W.H., Proc. Roy. Soc. (London) A 219, 542 (1953)
137) Seelwood, P.W., Magnetochemistry, 2. Auflage, New York, London (1956)
138) Sagel, K., Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Berlin, Göttingen, Heidelberg ((1958)
139) Steward J. M., et. al., X-RAY-67, Program System for X-Ray Crystallography, University of Maryland (1967)
140) Swanson B.I., Ryan R.R., Inorg. Chem., 12, 283 (1973)
141) Swanson B.I., Jones L.H., J.Chem. Phys., 53, 3761 (1970)
142) Swanson B.I., Hamburg S.J., Ryan R.R., Inorg. Chem. 13, 1685 (1974)
143) Swanson B.I., Rafalko J.J., Inorg. Chem. 15, 249 (1976)
144) Tribunescu P., Merca E., Facsko O., Revue Roumaine de Chimie, 22, 793 (1977)
145) Tananaev I.V., Darchiashvili T.V., Zhur. Neorg. Chem. (engl. Ed.) 4, 470 (1959)
146) van Vleck, J.H., J. Chem. Phys., 7, 61 (1939)
147) van Vleck, Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford University Press (1932)
148) Vannerberg N.G., Acta Chem. Scand. 26, 2863 (1972)
149) Warf, J.C., Cline W.D., Tevelaugh R.D., Analytic Chem. 26, 342 (1954)
150) Wall F., Dissertation, Tübingen (1971)

151) Weißenhorn F.J., Dissertation, Tübingen(1972)
152) Witte H., Weiss A., Magnetochemie, Weinheim (1973)
153) Zimmermann R., Spiering H., Phys. Stat. Sol. (b) 67, 487 (1975)
154) Brosset, C., Z. anorg. allg. Chem., 235, 139 (1937)
155) Brosset, C., Z. anorg. allg. Chem., 239, 301 (1938)
156) Goldschmidt, V.M., Skifter Norske Vid. Akad. Oslo, 2, 1 (1926)
157) Cromer D.T., Mann J.B., Acta Crytallogr., A 24, 321 (1968)
158) De Jong W.F., Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., 81, 314 (1932)
159) G. Hägg, Z. Physik. Chem. Abt., B 29, 192 (1935)
160) Goodenough J. B., Magnetism and the Chemical Bond, Interscience Publ., N.Y. (1963)
161) Eysel H.H., Trageser G., Kanellakopoulos B.,European Meeting, Solid State Chemistry, Strasbourg, 22-24.2.1978
162) Cola M., Valentini T.G., Inorg. Nucl. Chem. Letters, 8, 5 (1972)
163) Krischner H., Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse, Braunschweig (1974)

Herrn Professor Dr. D. Babel,
unter dessen Anleitung diese Arbeit entstand,
danke ich für die gewährte Unterstützung und
für viele wertvolle Anregungen.

Herrn Dozent Dr. J. Pebler
habe ich für die Zusammenarbeit bei Aufnahme und
Auswertung der Mößbauer-Spektren und seine stän-
dige Diskussionsbereitschaft zu danken.

Frau H. Henkel
bin ich für die Durchführung zahlreicher quanti-
tativer Analysen, Präparationen von Ausgangspro-
dukten und der Anfertigung zahlreicher Zeichnungen
zu Dank verpflichtet.

Zu danken habe ich auch den Kollegen in der Arbeitsgruppe und
am Fachbereich Chemie der Uni Marburg, die zum Gelingen dieser
Arbeit beigetragen haben.

Der Hans-Böckler-Stiftung des DGB möchte ich für die finanzielle
Unterstützung durch ein Stipendium während des Studiums und im
ersten Jahr der Promotion danken.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren
Aurich, Babel, Dehnicke, Försterling, Maier, Hoffmann, Reinen
Storck

Lebenslauf

8. 1. 1945	Geboren in Bad-Harzbrug, Eltern: Verw. Ang. Friedrich Griebler und Hausfrau Hildegard Griebler, geb. Fischer
1951-1955	Besuch der Grundschule in Bad-Harzburg
1955-1961	Besuch der Mittelschule in Bad-Harzburg und Goslar
1961-1964	Lehre als Chemie-Laborant bei der Firma H.C. Starck, Werk Goslar
1964-1965	Tätigkeit als Chemie-Laborant im Hauptlabor der Fa. H.C. Starck
1965-1966	18 Monate Wehrdienst
1966-1967	Tätigkeit als Chemie-Laborant im Institut für Gießereiwesen der TU Clausthal
1967-1970	Besuch des Braunschweig-Kollegs in Braunschweig, abgeschlossen mit dem Abitur
1970-1975	Studium der Chemie in Marburg, abgeschlossen mit der Diplomprüfung und einer Diplomarbeit 'Röntgenografische und magnetische Untersuch ungen an Ti(III)- und Fe(III)-Fluoriden mit Pyrochlorstruktur' im Arbeitskreis Prof. Babel.
1975	Heirat mit Karin Angelika Knupe
1975-1978	Arbeit an einer Dissertation im Arbeitskreis Prof. Babel
1977	Geburt des Sohnes Jan Stefan Seit 1976 Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg